

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Electricidad y Electrónica



TESIS DOCTORAL

**Contribución al estudio de la oxidación térmica del silicio y
su aplicación a la microelectrónica**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Amelia Lora-Tamayo D'Ocon

DIRECTOR:

Enrique Domínguez Ferrari

Madrid, 2015

Amelia Lora-Tamayo D'Ocon

TP
1984
201



x - 53 - 031479 - 6

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA OXIDACION TERMICA DEL SILICIO
Y SU APLICACION A LA MICROELECTRONICA

Departamento de Electricidad y Electrónica

Facultad de Ciencias Físicas

Universidad Complutense de Madrid

1984



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 201/84

© Amelia Lora-Tamayo D'Ocon
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1984
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-20402-1984

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA OXIDACION TERMICA
DEL SILICIO Y SU APLICACION A LA MICROELECTRONICA

MEMORIA QUE, PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS FISICAS EN LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
PRESENTA

AMELIA LORA-TAMAYO D'OCON

DIRECTOR DE LA TESIS: D. ENRIQUE DOMINGUEZ FERRARI

MADRID 1982

AGRADECIMIENTO

Este trabajo ha sido efectuado en el Departamento de Microelectrónica del I.E.C. "L. Torres Quevedo" (C.S.I.C.), a cuyo Director, el Dr. D. FRANCISCO IGLESIAS GARRIDO quiero expresar mi agradecimiento por haberme acogido en este - Instituto y por las facilidades prestadas para su desarrollo. Este agradecimiento se extiende al Dr. D. ANDRES LARA SAENZ por su apoyo e interés.

Agradezco al Profesor D. MAXIMINO RODRIGUEZ VIDAL haber aceptado la ponencia de esta tesis, así como los consejos y estímulo de él recibidos.

Quiero agradecer al Dr. D. ENRIQUE DOMINGUEZ FERRARI su dirección singularmente valiosa a lo largo de este trabajo, y a mi hermano, el Dr. D. EMILIO LORA-TAMAYO D'OCÓN los consejos y ayuda de él recibidos.

Mi agradecimiento va también al Dr. D. JUAN LLABRES y a mis compañeros de Departamento por su útil y desinteresada cooperación, especialmente al Dr. D. JOSE V. ANGUIA ESTEFANIA, al Dr. D. GERARDO PASTOR DÉGANO y a Dña. ISABEL MENENDEZ, D. JOSE SANCHEZ y D. TIRSO UNTORIA.

Mi agradecimiento se hace extensivo a todos los miembros de este Instituto que de una manera u otra me han ayudado a la realización de este trabajo, especialmente a los señores ECHEGOYEN, SANJURJO, RUIZ PALOMARES y a la Srta. ALCALDE.

Asimismo, y de forma especial quiero manifestar mi reconocimiento a D. FRANCISCO FERRER del Laboratorio de - Criminalística de la Dirección General de la Guardia Civil por su colaboración en el análisis de algunas muestras por SEM-EDAX.

LISTA DE SIMBOLOS

A	m^2	Area de la superficie del electrodo metálico.
C	Fm^2	Capacidad del condensador MOS
C_{ox}	Fm^2	Capacidad del óxido
C_{ss}	Fm^2	Capacidad de los estados de superficie
C_{sc}	Fm^2	Capacidad de la región de carga de espacio del semiconductor
C_{FB}	Fm^2	Capacidad en condición de banda plana
d	\AA	Espesor de la película dieléctrica (habitualmente SiO_2)
E_s	Vm^{-1}	Campo eléctrico en el semiconductor.
E_o	eV	Profundidad (en energía) de la trampa (TSIC)
k	$J.K^{-1}$	Constante de Boltzmann
k_p	$\mu^2 hr^{-1}$	Constante de crecimiento parabólico
k_l	μhr^{-1}	Constante de crecimiento lineal
L_D	m	Longitud intrínseca de Debye
N_A	m^{-3}	Concentración de impurezas aceptoras en el sustrato
N_D	m^{-3}	Concentración de impurezas donadoras en el sustrato
N_{ss}	eVm^{-2}	Densidad de estados de la interfase
N_{int}	m^{-2}	Densidad global de cargas en la interfase
n	-	Indice de refracción de la película de SiO_2
n_i	m^{-3}	Concentración intrínseca
q	C	Carga del electrón
Q_{ox}	C	Carga fija en el óxido
Q_m	C	Carga en el electrodo metálico
Q_{sc}	C	Carga en la región de carga de espacio del semiconductor

Q_{inv}	Cm^{-2}	Densidad de carga contenida en la capa de inversión
Q_{sd}	Cm^{-2}	Densidad de carga contenida en la capa de depleción
Q_{ss}	Cm^{-2}	Densidad de carga en los estados de superficie
$r_{1/2,s/p}$...	-	Coefficientes de Fresnel
T	$K, ^\circ C$	Temperatura
u	-	Potencial eléctrico normalizado
u_s	-	Potencial en superficie normalizado
u_F	-	Potencial de Fermi normalizado
V_G	V	Tensión de polarización (del electrodo metálico)
V_{ox}	V	Caída de tensión en el óxido
V_{FB}	V	Tensión de banda plana
x_o	\AA	Espesor del óxido de la estructura MOS
x_d	μ	Espesor de la zona depleta
α	$V.m^{-1}$	Velocidad de la rampa de tensión (TVS)
δ	grados	Cambio de fase del haz al atravesar la película de n y d
Δ	grados	Cambio en fase del haz reflejado en la oblea (elipsómetro)
ϵ_o	Fm^{-1}	Constante dieléctrica del vacío
ϵ_{ox}	Fm^{-1}	Constante dieléctrica del óxido de silicio
ϵ_s	Fm^{-1}	Constante dieléctrica del silicio
λ	\AA	Longitud de onda de la luz incidente
ρ	$\Omega\ cm$	Resistividad del material
$\rho(x)$	Cm^{-3}	Densidad de carga eléctrica
Ψ	grados	Arco tangente del factor de cambio del cociente de amplitudes de las dos componentes del vector campo eléctrico (elipsometría).
ϕ_o	grados	Angulo de incidencia
ϕ_i	grados	Angulo de refracción en el medio i

Φ	V	Potencial eléctrico
Φ_F	V	Potencial de Fermi medido desde el nivel intrínseco de Fermi
Φ_s	V	Potencial eléctrico en superficie
Φ_{ms}	V	Diferencia de potencial de extracción entre el metal y el semiconductor.

I N T R O D U C C I O N

De la importancia de la oxidación térmica del silicio y de su aplicación a la realización de estructuras MOS, da buena cuenta la actual tendencia de la Microelectrónica a la realización de circuitos integrados de dimensiones extremadamente reducidas (VLSI), apoyándose en tecnologías MOS.

En cualquiera de sus variantes (CMOS, NMOS, SPOS, etc.), el óxido crecido térmicamente recubre el "canal" que es la parte activa del dispositivo. Puesto que la corriente que circula en los transistores MOS de un circuito integrado, lo hace superficialmente bajo ésta capa de óxido, es evidente que el estudio, caracterización y optimización de éste, su cinética de crecimiento, morfología y estructura, son problemas de primer orden en el campo de la Microelectrónica.

El trabajo presentado en esta Memoria supone una contribución al estudio de la oxidación térmica del silicio con vistas a su aplicación en Microelectrónica.

El modelo clásico de crecimiento térmico del óxido de silicio sobre silicio, la composición química, la existencia de cargas y estados de la región de transición Si-SiO₂, así como las ecuaciones de la estructura MOS ideal y real, se revisan en el Capítulo I.

En el Capítulo II se presentan los métodos de caracterización eléctrica y fisico-química de la interfase y los métodos de medida de espesores que se han desarrollado. De entre ellos, - destaca el diseño y construcción de un elipsómetro automático, y la puesta a punto de varios métodos de caracterización eléctrica, pilotados por ordenador, para que la medida y su explotación sean lo más fiable (por automatizados) y repetitivos posible.

En el Capítulo III se describen brevemente los procesos - tecnológicos desarrollados para la obtención de las muestras que han sido objeto de este estudio.

En el Capítulo IV se presentan los resultados experimentales y las medidas realizadas, así como su interpretación, se desarrolla un modelo de crecimiento del SiO_2 y un nuevo concepto de trampa, y se analizan las cargas del óxido y de la interfase.

La Memoria se completa con cuatro apéndices que detallan los cálculos desarrollados para la explotación de las medidas de elipsometría (A.I), curvas C(V) en alta (A.II) y baja frecuencia (A.III) y curva TSIC (A.IV), que a nuestro juicio son de - interés para una visión más profunda del trabajo desarrollado y para que sirvan de herramienta y/o punto de partida en la prosecución de estos trabajos.

I N D I C E

Página

CAP. I. REVISION DE LA ESTRUCTURA Si-SiO₂

I.1. - Cinética de crecimiento

I.1.1. Mecanismo de crecimiento	2
I.1.2. Modelo básico	3
I.1.3. Efecto de la orientación cristalina del silicio.	9
I.1.4. Efecto del dopage (DEO)	10
I.1.5. Efecto de la adición de especies cloradas	13
I.1.6. Efecto de la presencia de agua	18
I.1.7. Efecto de la presión	20

I.2. - Interfase Si-SiO₂

I.2.1. Estructura del SiO ₂	22
I.2.2. Estados de superficie	24
I.2.3. Estados electrónicos de la interfase	27
I.2.4. Cargas del sistema Si-SiO ₂	31
I.2.5. Estructura fisico-química de la interfase	35

I.3. - Estructura MOS

I.3.1. Carga de espacio en la superficie de un semi-conductor. Ecuaciones del MOS	39
I.3.2. Forma de la curva C(V) de un MOS ideal	42

	<u>Página</u>
I.3.2.1. Régimen de acumulación	43
I.3.2.2. Régimen de empobrecimiento o depleción	45
I.3.2.3. Régimen de inversión	45
I.3.3. Capacidad MOS real	49
I.3.3.1. Influencia de la función de trabajo ..	50
I.3.3.2. Influencia de las cargas fijas posi- tivas en la interfase	50
I.3.3.3. Influencia de los estados de interfase	52
I.3.3.4. Influencia de las cargas móviles en el óxido	54
I.3.3.5. Influencia de trampas en el óxido	54
I.3.3.6. Influencia de una corriente lateral ..	55
I.3.3.7. Influencia de la temperatura	55
I.3.3.8. Influencia de las fluctuaciones del potencial de superficie	55
I.3.4. Conducción eléctrica en el óxido de silicio	56

CAP. II. DEFINICION Y PUESTA A PUNTO DE METODOS DE CARACTERIZACION

II.1. - Medida de espesores

II.1.1. Talystep	59
II.1.2. Interferometría	60
II.1.3. Elipsometría	63

	<u>Página</u>
II.1.3.1. Elipsómetro automático	64
II.1.3.1.1. Estructura del elipsómetro automático	66
II.1.3.1.2. Principio de funcionamiento	72
II.1.3.1.3. Adquisición de medidas y trata- miento	78
II.1.3.1.4. Obtención de n y d	81
II.2. - <u>Caracterización eléctrica de la interfase</u>	
II.2.1. Medidas de capacidad	84
II.2.1.1. Teoría de los métodos: Medidas en HF	84
Medidas en BF	84
II.2.1.2. Montaje y puesta a punto de la me- dida	86
II.2.1.3. Extracción de parámetros e inter- pretación de resultados	89
II.2.2. Medida de la conductancia	95
II.2.2.1. Teoría del método	95
II.2.2.2. Montaje y puesta a punto de la medida	99
II.2.3. Medidas de corriente	100
II.2.3.1. Teoría de los métodos: Técnica TSIC	100
Técnica TVS	104
II.2.3.2. Montaje y puesta a punto de las medidas	108
II.2.3.3. Extracción de parámetros e inter- pretación de la medida	115

x

Página

II.3. - Caracterización físico-química de la interfase.

II.3.1. Analizador iónico	123
II.3.2. SEM-EDAX	126

CAP. III. TECNOLOGIA DE OBTENCION DE LAS MUESTRAS

III.1. Sustratos. Limpieza y preparación de la superficie	130
III.2. Oxidación térmica del silicio	133
III.3. Metalización	137
III.4. Fotograbado	139
III.5. Recocidos	141

CAP. IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES E INTERPRETACION

IV.1. Cinética de crecimiento	143
IV.2. Composición química y ley de crecimiento de la interfase Si-SiO ₂	159
IV.3. Caracterización eléctrica de la interfase	165
IV.3.1. Características eléctricas primarias.	167
IV.3.2. Recocido térmico a baja temperatura (PMA)	169

	<u>Página</u>
IV.3.3. Medidas TSIC	177
IV.3.4. Medidas TVS	183
IV.3.5. Medidas SIMS	184
IV.3.6. Interpretación de resultados	188
CONCLUSIONES	196
APENDICE I. Elipsometría	199
APENDICE II. Curva C(V) en alta frecuencia	207
APENDICE III. Curva C(V) en baja frecuencia	217
APENDICE IV. Curva TSIC	221
BIBLIOGRAFIA	225

C A P I T U L O I

REVISION DE LA ESTRUCTURA $Si-SiO_2$

1

I. REVISION DE LA ESTRUCTURA Si-SiO₂

I.1. CINETICA DE CRECIMIENTO

Por cinética de crecimiento se entiende una ley o expresión matemática que determine el espesor del óxido crecido en función del tiempo de oxidación, teniendo en cuenta los fenómenos físico-químicos que intervienen en el proceso (especies oxidantes, mecanismos de difusión y reacción, etc.). Se han buscado distintos modelos que pudieran describir la oxidación del silicio, llegándose a obtener cinéticas lineal, parabólica, logarítmica, cúbica ..., para crecimientos en determinadas condiciones de espesor o temperatura.

El modelo más simple y general es el dado por DEAL y GROVE (1) que se explica en el apartado I.1.2.

De entre las distintas técnicas de preparar películas delgadas (100 - 1000 Å) de óxido de silicio (evaporación en vacío, oxidación anódica, oxidación térmica, sputtering, y depósito de vapores químicos o CVD) la más usada en Microelectrónica es la oxidación térmica, objeto de nuestro estudio.

La oxidación térmica del silicio, se realiza a temperatu-

ras del orden de los 1000°C y en presencia de un gas que contiene el agente oxidante. El agente oxidante es oxígeno o vapor de agua. En este trabajo se va a tratar fundamentalmente de la oxidación en oxígeno seco, si bien se tendrá en cuenta la influencia de sustancias que en pequeñas cantidades pueden acompañar al oxígeno, como H_2O , HCl , Cl_2 ,

I.1.1. Mecanismo de crecimiento

Mediante trazadores radiactivos, estudios de retrodispersión Rutherford y otras técnicas, se ha demostrado que la oxidación térmica del silicio se produce por el movimiento de las especies oxidantes hacia el interior a través de la capa de óxido, más que por el proceso contrario. Esta forma de oxidación contrasta con la oxidación anódica del silicio, en la que el silicio se mueve hacia el exterior.

La naturaleza de las especies oxidantes que se difunden en el proceso de oxidación no está todavía completamente determinada. Se ha discutido acerca de si la especie que se difunde está cargada o no. Así, la influencia de un campo eléctrico sobre la oxidación del silicio ha llevado a JORGENSEN (2) a afirmar que las especies oxidantes pueden ser los iones O^- , O_2^- y $\text{O}_2^=$. Sin embargo, en (1) sólo se considera el ión O_2^- .

Durante el proceso de oxidación, en el crecimiento de un espesor x_{ox} de óxido, la superficie de silicio desciende un espesor x_s que viene dado por

$$x_s = \frac{x_{\text{ox}} N_{\text{ox}}}{N_s} = 0,46 x_{\text{ox}}$$

donde N_{ox} es la densidad de moléculas del óxido, $2,3 \times 10^{22}/\text{cm}^3$,

y N_S la densidad de átomos de silicio, $5,0 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ (figura I.1).

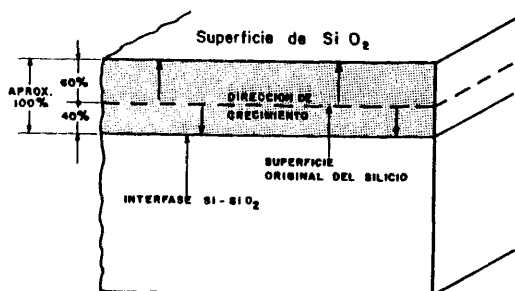


FIGURA I.1.

Cuando la especie oxidante y el silicio reaccionan en la interfase y forman la molécula de SiO_2 es necesario proporcionar una cantidad de "volumen libre", (3), para que esta molécula quepa en la estructura de red del silicio (el espacio medio entre dos átomos de Si en el óxido es unas 1.3 veces mayor que el espaciado medio entre los átomos de Si en la red de silicio).

En cuanto al mecanismo de transporte de la especie oxidante a través del óxido de silicio (por vacantes, intersticiales, u otros defectos...) hay también muchos resultados. Experimentos con ^{18}O , (4), han puesto de manifiesto que el proceso tiene lugar sin que la especie que se difunde intercambie iones oxígeno con la red.

Debido al gran número de trabajos sobre el óxido de silicio, y las diferentes entre ellos, se ha creído conveniente hacer una revisión.

I.1.2. Modelo básico

Durante muchos años, la cinética de oxidación se ha explicado por el modelo desarrollado por DEAL y GROVE (1) en 1965. Este modelo ilustrado con la figura I.2, considera que las especies oxidantes que llegan a la superficie del silicio deben:

- 1º Pasar del volúmen gaseoso a la interfase gas-óxido.
- 2º Difundirse a través de la capa de óxido ya formado.
- 3º Reaccionar con el silicio en la interfase Si-SiO₂.

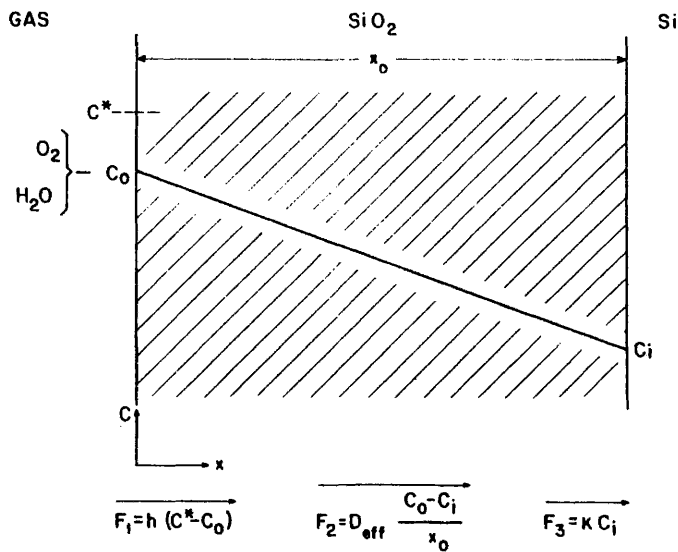


Fig. I.2. Modelo básico

En condición de regimen estacionario, los tres flujos indicados en la figura I.2. deben ser iguales

$$h(C^* - C_0) = D_{eff} \frac{C_0 - C_i}{x_0} = K C_i \quad (I.1)$$

Donde

- h = coeficiente de transporte de la fase gaseosa
- K = constante de velocidad de la reacción química que tiene lugar en la interfase Si-SiO₂

- D_{eff} = coeficiente de difusión efectivo del oxidante en el SiO_2
 C_o = concentración del oxidante en la superficie exterior del óxido
 C_i = concentración del oxidante en la interfase Si- SiO_2
 C^* = concentración de equilibrio del oxidante en el óxido.

Si N_1 es el número de moléculas oxidantes incorporadas a la unidad de volúmen del óxido (2.2×10^{22} moléculas/cm³), la velocidad de crecimiento de éste se calcula a partir de la ecuación del flujo a través de la superficie

$$F = N_1 \frac{dx_o}{dt} = \frac{K C^*}{1 + \frac{K}{h} + \frac{Kx_o}{D_{eff}}} \quad (1.2)$$

La integración de la ecuación anterior define la relación entre el espesor de óxido x_o y el tiempo t

$$x_o^2 + A x_o = B (t + \tau) \quad (1.3)$$

siendo

$$A \equiv 2 D_{eff} \left(\frac{1}{K} + \frac{1}{h} \right) \quad (1.4)$$

$$B \equiv 2 D_{eff} \frac{C^*}{N_1} \quad (1.5)$$

$$\tau \equiv \frac{x_i^2 + A x_i}{B} \quad (1.6)$$

x_i es el espesor de óxido en el instante $t = 0$, a partir del cual la hipótesis de regimen estacionario es válida, pudiendo no serlo en un período de oxidación anterior.

Es interesante señalar dos casos límites:

i) Para tiempos grandes de oxidación

$$x_o^2 \simeq B (t + \tau) \quad (I.7)$$

siendo B la constante de crecimiento parabólica ó k_p

ii) Para tiempos pequeños

$$x_o \simeq \frac{B}{A} (t + \tau) \quad (I.8)$$

siendo B/A la constante de crecimiento lineal ó k_1

El examen de estas dos formas límites indica que la constante k_p domina la reacción para tiempos grandes y óxidos gruesos, mientras que la constante k_1 domina para tiempos pequeños y óxidos delgados.

Cualquier variación en la difusión del oxidante influirá principalmente sobre k_p , mientras que cualquier variación en la reacción química que ocurre en la interfase Si-SiO₂ (debido por ejemplo a la orientación del sustrato o al nivel de dopage) lo hará sobre k_1 .

La constante de crecimiento parabólico, k_p , es proporcional a la presión parcial del oxidante en el gas.

En cuanto a la dependencia con la temperatura, es exponencial, para las dos constantes

$$k_p = C_1 \exp (-E_1/kT) \quad (I.9)$$

$$k_1 = C_2 \exp (-E_2/kT) \quad (I.10)$$

siendo E_1 y E_2 las respectivas energías de activación, que para silicio (111) debilmente dopado son

	E_1	E_2	C_1	C_2
O ₂ seco	1.23 eV	2.0 eV	$7.72 \times 10^2 \mu^2/\text{hr}$	$6.23 \times 10^6 \mu/\text{hr}$
O ₂ húmedo	0.78 eV	2.05 eV	$3.86 \times 10^2 \mu^2/\text{hr}$	$1.63 \times 10^8 \mu/\text{hr}$

Las energías de activación de k_p para O₂ seco y húmedo son próximas a las energías de difusión del oxígeno y el agua, - respectivamente, en el óxido de silicio (1).

Las energías de activación de k_1 , casi idénticas para O₂ seco y húmedo, parecen indicar un mecanismo de reacción semejante en la superficie. Este valor es próximo a la energía necesaria para romper un enlace Si-Si (1.83 eV).

En el análisis de las medidas experimentales, para la determinación de los parámetros de la ec (1.3), la constante más - difícil de conocer es τ , que se determina por extrapolación. Por eso, para determinar k_p y k_1 se utilizan los datos en que $t \gg \tau$, de modo que cualquier error en τ tenga poca influencia sobre los valores de k_p y k_1 calculados.

Mientras los datos de la oxidación húmeda al extrapolarlos a cero dan un $x_i = 0$, para la oxidación seca $x_i = 250 \text{ \AA}$. Estos $230 \pm 30 \text{ \AA}$ observados por DEAL y GROVE (1) en todas las - oxidaciones realizadas en O₂ seco entre 700 y 1200°C lo explican por un mecanismo inicial de oxidación que es rápido y diferente del lineal parabólico.

Hasta el momento no hay una descripción completa de x_i , y se trata como un término de corrección.

Régimen inicial de oxidación

DEAL y GROVE, (1), asocian esta fase de oxidación rápida al transporte de una especie iónica, que dura hasta que el espesor del óxido es mayor que el espesor de la capa de carga de espacio que hay en el óxido, que se caracteriza por la longitud de Debye

$$L_D = \left[(kT/q) (\epsilon_{ox} \epsilon_o / 2qC^*) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.11)$$

La longitud de Debye calculada para $C^* = 5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ y 1000°C resulta ser 150 \AA para oxidación en O_2 seco y 6 \AA en O_2 húmedo. A partir de estos valores, el mecanismo de crecimiento inicial rápido dejaría de ser válido. Hay que hacer notar que si la especie que se difunde es O neutro, el concepto de longitud de Debye carece de sentido.

DEAL y GROVE, (1), intentan explicar la oxidación térmica del silicio en dos etapas distintas: inicialmente se trataría de un transporte iónico regido por el régimen de Cabrera-Mott, - hasta un espesor de 150 \AA ó 6 \AA , según se trate de oxidación seca o húmeda, seguido de un transporte molecular regido por la ley antes explicada.

Sin embargo, (5), se han observado desviaciones respecto del modelo clásico para óxidos más finos que 200 \AA crecidos en O_2 seco. Este efecto lo ha atribuido a la presencia de microporos en las películas delgadas de SiO_2 , que permiten la rápida - difusión de O_2 seco. También se cree que estos microporos (que se han podido observar recientemente mediante TEM de alta resolución), son los responsables de la ruptura dieléctrica prematura observada en estos óxidos (100).

I.1.3. Efecto de la orientación cristalina del silicio

La diferencia en las velocidades de oxidación entre Si (100) y (111) disminuye gradualmente desde 700°C (las diferencias son del 40%) a 1200°C (las diferencias son inferiores al 2%), oxidándose más rápidamente el Si (111) (Fig. I.3).

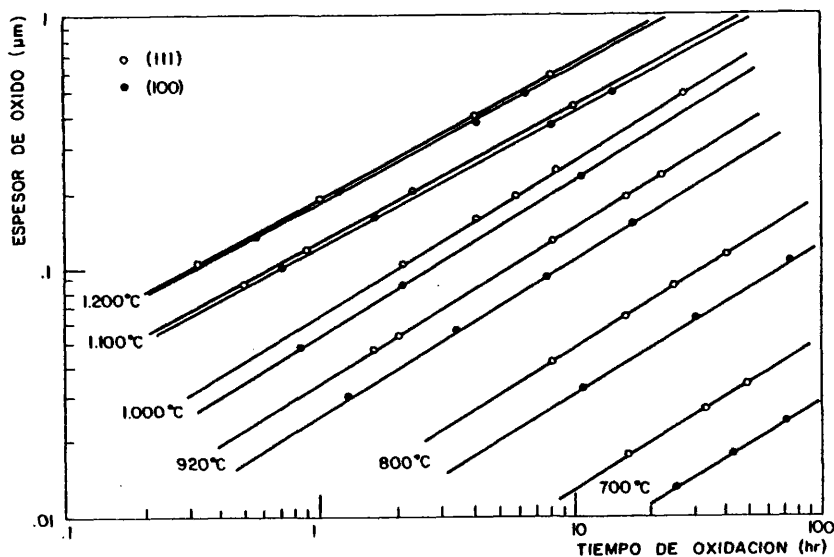


Fig. I.3. Espesor de óxido en función del tiempo para Si (111) y (100)

De la forma de k_p , ec. (I.5), se deduce que no debe variar con la orientación del silicio. Por el contrario, es de esperar una dependencia de k_1 -que va asociada a la cte. de reacción de la interfase Si-SiO₂ a través de A- con la orientación.

En efecto, se ha comprobado que, mientras la constante de crecimiento parabólico no depende de la orientación, la constante

de crecimiento lineal varía con la orientación, siendo

$$k_1 (110) \geq k_1 (111) \geq k_1 (100)$$

LIGENZA, (6), ha hecho notar la importancia del número de enlaces Si-Si para la consideración de la oxidación lineal del silicio. La interpretación de estos resultados sería fácil si se admite que la velocidad de reacción en la interfase es proporcional a la densidad de sitios activos.

La energía de activación de k_p para Si (100), calculada a partir de medidas experimentales, coincide con el valor encontrado para la oxidación de Si (111) en O_2 seco, (1.3 eV), (99).

Sin embargo, debido a la dispersión de los valores experimentales, el análisis de la energía de activación de k_1 para Si (100) permite dos opciones de ajuste que dan dos resultados distintos: 2 eV en un caso, y 2.5 eV en el otro. Ese aumento de un 25% respecto a la correspondiente energía para Si (111), - en el segundo caso, fué predicho por (6). Hay razones que intentan justificar uno y otro valor, sin que hasta ahora se sepa cual de las dos alternativas es la correcta.

Por su parte IRENE y cols. (7) encuentran un valor de 1.5 eV para la energía de activación de k_1 , para Si P (100) y a temperaturas comprendidas entre 780° y 980°C. Este valor lo justifican relacionándolo con la energía del enlace O-O, que es 1.44 eV.

I.1.4. Efecto del dopage (DEO)

La cinética de oxidación discutida anteriormente, solamente es válida para sustratos ligeramente dopados, es decir, sus

tratos que son intrínsecos a las temperaturas de oxidación. Para sustratos fuertemente dopados de boro, fósforo, arsénico o antimonio, se observa un aumento de la oxidación por la difusión. Este efecto DEO (diffusion enhanced oxidation u oxidación enriquecida por la difusión) se ilustra en la figura I.4 .(8), donde se muestran los espesores de óxido en función del tiempo de oxidación, en O_2 seco, a 900 y 1100°C, para varios niveles de dopado de fósforo.

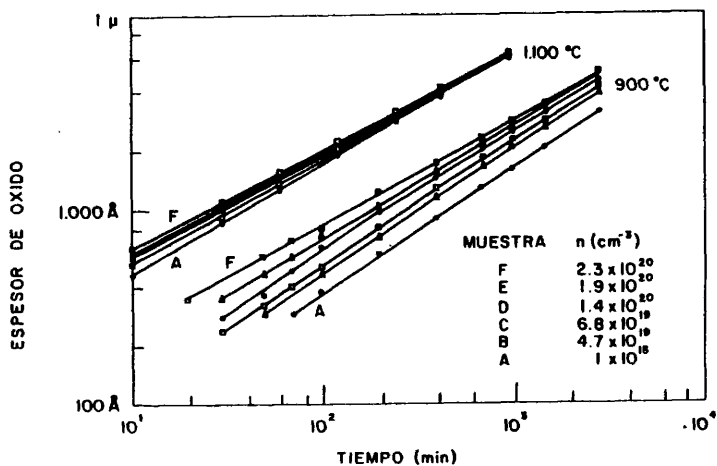


Fig. I.4. Espesor de óxido en función del tiempo para distintos dopages del sustrato.

En esta figura se puede observar que:

- El efecto DEO es más pronunciado a bajas temperaturas (900°C) que a altas temperaturas (1100°C).
- Este efecto es también más pronunciado para tiempos pe-

queños y espesores delgados que para tiempos grandes y espesores gruesos.

Estas observaciones están de acuerdo con el apilamiento de átomos dopantes en la superficie del silicio de tipo N debido a una redistribución de impurezas durante la oxidación. Por tanto, es de esperar una influencia mayor en la cinética de la reacción en la interfase Si-SiO_2 (k_1) que en la difusión de la especie oxidante a través del silicio.

En efecto, C.P. HO y cols., (8), han demostrado que el efecto DEO se debe principalmente a un aumento importante de la constante de crecimiento lineal k_1 a altos niveles de dopage, - mientras que la constante de crecimiento parabólico se ve sólo ligeramente afectada.

Para muestras con dopages próximos a la solubilidad del sólido, los resultados a 900 y 1000°C indican que k_1 es muy grande. En este caso, la energía de activación de k_1 es muy pequeña, indicando que, a esos niveles de dopage, la reacción en la interfase Si-SiO_2 ya no es una etapa que limite el crecimiento del óxido. Parece como si una concentración tal de dopantes en la superficie forzase la red de manera que la ruptura de enlaces se hiciese extraordinariamente fácil.

Para comprender mejor el efecto DEO, hay que centrarse en la interfase Si-SiO_2 durante el mecanismo de la oxidación. La oxidación térmica de silicio conduce a la creación de átomos de silicio en exceso (intersticiales de silicio) o a la absorción de vacantes de silicio. En el primer caso, el átomo de oxígeno ocupa una posición en la red de silicio creando un intersticio de silicio y en el segundo, el átomo de oxígeno llena una vacante en la red del silicio. Es evidente que cualquier perturbación del equilibrio de intersticiales y vacantes en la interfase influirá

sobre la velocidad de oxidación.

Aunque se está estudiando mucho sobre la naturaleza y propiedades de los defectos puntuales, por ahora hay muy pocos resultados cuantitativos de intersticiales. Se cree que las vacantes de silicio existen en estado neutro V^0 , en un estado cargado positivamente V^+ y en unos estados cargados negativamente V^- y $V^{=}$.

Estas vacantes cargadas tienen niveles de energía bien definidos en la banda prohibida y, por lo tanto, su concentración depende del nivel de Fermi.

A niveles de dopage suficientemente altos el material no es intrínseco a la temperatura de oxidación, el nivel de Fermi se desplaza y habrá, por tanto, una variación en el número total de vacantes.

Basado en el modelo clásico, C.P. HO y J.D. PLUMMER, expresan la constante de crecimiento lineal k_1 , como

$$k_1 = R_1 + k C_{VT}$$

donde

R_1 da cuenta de la velocidad de reacción del material poco dopado

k es un factor de proporcionalidad

C_{VT} es la concentración total de vacantes en la interfase.

El valor de k_1 calculado por este modelo de vacantes, se ajusta bien al medido experimentalmente.

I.1.5. Efecto de la adición de especies cloradas

En los últimos años se ha estudiado ampliamente las mejo-

ras que sobre el sistema Si-SiO₂ produce la adición, en la atmósfera oxidante, de pequeñas cantidades de compuestos clorados, (9 - 12): HCl, Cl₂, C₂HCl₃ (tricloroetileno: TCE), 111-C₂H₃Cl₃ (tricloroetano: C33) y CCl₄.

Las ventajas que estas especies producen en la estructura MOS (Al-SiO₂-Si) pueden resumirse en:

- 1) Reduce la densidad de carga de superficie en el óxido y la densidad de estados de la interfase en la interfase Si-SiO₂.
- 2) Estabiliza el potencial en la superficie.
- 3) Aumenta la rigidez dieléctrica del óxido y mejora la estabilidad de la tensión umbral.
- 4) Aumenta la vida media de los portadores minoritarios del sustrato, dando origen a tiempos de almacenamiento grandes (utilización en CCDI).
- 5) Retarda o elimina el crecimiento de los OISF (oxidation induced stacking faults).
- 6) Mejora las características del ruido.
- 7) Mejora las características eléctricas del SiO₂ cuando se somete a campos eléctricos altos.
- 8) Mejora las propiedades de la estructura al disminuir las fugas.
- 9) Reduce las inestabilidades debidas a la presencia de iones móviles en el óxido, generalmente Na⁺.
- 10) Disminuye el fenómeno OED (oxidation enhanced diffusion = difusión enriquecida por la oxidación).

- 11) Aumenta la velocidad de oxidación respecto a la oxidación en O₂ puro.

En este apartado se va a considerar la influencia que estas especies cloradas tienen sobre la cinética de crecimiento térmico del SiO₂.

Al hablar de los óxidos crecidos en O₂ seco o en atmósferas Cl₂/O₂, HCl/O₂, C₂HCl₃/O₂ y C₂H₃Cl₃/O₂ se utilizarán los nombres óxido HCl, óxido Cl₂, óxido TCE y óxido C33, respectivamente.

Hay que tener presente que, cuando los gases se calientan, tienen lugar varias reacciones, que pueden hacer que la composición final de la fase gaseosa sea distinta de la que inicialmente se introdujo en el horno. La composición final, que es función de la temperatura y de la composición inicial, puede determinarse mediante cálculos termodinámicos. No tener ésto en cuenta puede llevar a interpretaciones erróneas de los resultados.

. El HCl añadido al ambiente de oxidación reacciona con el oxígeno según $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$

. El TCE: $4\text{C}_2\text{HCl}_3 + 9\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl}_2 + 8\text{CO}_2$
 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 4\text{HCl} + \text{O}_2$

. El CCl₄: $\text{CCl}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + \text{CO}_2$

El uso de compuestos clorados produce un aumento notable, (13), del espesor del óxido para un mismo tiempo de oxidación (figura I.5).

Relativamente se produce un aumento mayor en la veloci-

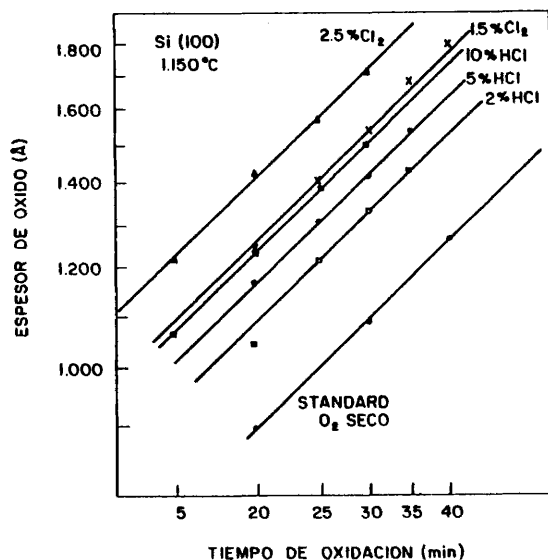


Fig. I.5. Espesor de óxido en función del tiempo para distintas atmósferas oxidantes.

dad de crecimiento con el 1% inicial de HCl; adiciones sucesivas de HCl producen un efecto menor, aunque la velocidad sigue aumentando sistemáticamente con la concentración. Para un tiempo determinado de oxidación, el aumento del espesor de óxido con la concentración de HCl desde 0 a 10% es mayor en Si (100) que en Si (111). Esta observación puede relacionarse con un fenómeno de "etching" del silicio. A 1100°C, concentraciones de HCl superiores al 1% producen un "etching" del silicio y forman burbujas en la zona de la interfase con el óxido.

Del hecho de que las cinéticas de 2.5% Cl₂ y 5.0% HCl,(9), (Fig. I.5) no sean iguales se deduce que la cantidad de átomos

clorados no es un factor dominante en el control de la velocidad de oxidación.

Para los óxidos TCE, (14), se comprueba que hay un aumento relativamente mayor en la velocidad de oxidación al añadir TCE con un 0,16% de Cl_2 a 1100°C , mientras que a 1000°C un aumento semejante ocurre entre 0.16 y 0.34% del Cl_2 . Después de esta fuerte variación, el aumento de la concentración de TCE produce efectos moderados sobre la velocidad de oxidación.

De acuerdo con la teoría, no se observa dependencia de k_p con la orientación del silicio. Para concentraciones de HCl superiores al 1%, k_p aumenta linealmente con la temperatura, lo mismo que para concentraciones inferiores al 1% y a 900°C . Sin embargo, a 1000 y 1100°C , la adición del 1% inicial de HCl produce un gran aumento de k_p . Aunque en principio se pueda atribuir este aumento de k_p con la concentración de HCl, al agua generada en la reacción entre el HCl y el O_2 , los cálculos del equilibrio termodinámico de la fase gaseosa, indican que la cantidad de agua generada en esa reacción no justifica el aumento observado en la velocidad de oxidación.

Comparando los óxidos TCE y CCl_4 , se observa que para la misma concentración de Cl_2 en la fase gaseosa en equilibrio, k_p a 900 y 1000°C es ligeramente mayor para óxidos TCE que CCl_4 , mientras que a 1100°C son iguales. Esto indica que a 1100°C la cinética de oxidación está determinada solamente por O_2 y Cl_2 . En los óxidos CCl_4 , la disminución de k_p a 900°C con la concentración de Cl_2 , hasta concentraciones de 0.7% hace pensar que a esta temperatura también influye el HCl y el H_2O . En los óxidos Cl_2 se observa un comportamiento semejante.

Por el contrario, se observa una fuerte influencia de la orientación sobre la constante de crecimiento lineal, influencia que disminuye al aumentar la temperatura. Como ocurría en k_p .

en k_1 hay un rápido aumento inicial con la concentración de HCl hasta el 1%, sin que posteriores aumentos produzcan variación apreciable. En los óxidos TCE y CCl_4 , también se observa un crecimiento inicial de k_1 con la concentración de Cl_2 , hasta 0.17% y luego se satura. Mientras unos explican este comportamiento por una acción catalítica del cloro presente en la interfase, otros lo hacen por la ruptura de enlaces Si-Si debido al "etching" del sustrato.

Los diagramas de Arrhenius, (15), de las constantes k_p y k_1 para oxidaciones en HCl/O_2 no son lineales, presentando una curvatura convexa y cóncava respectivamente, respecto a las oxidaciones en O_2 seco. Esto sugiere que, durante la oxidación del silicio en estas mezclas, ocurre más de un proceso, y que es necesario separar los efectos del agua y de la especie clorada sobre la velocidad de oxidación del silicio. En esta dirección se encaminan las investigaciones que se están realizando en óxidos $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$.

I.1.6. Efecto de la presencia de agua

El hidrógeno, generalmente en la forma de agua, influye de una manera considerable en la oxidación del silicio. No se trata de una oxidación húmeda propiamente hablando, sino del agua como impureza no deseada pero que realmente existe, tanto en las oxidaciones secas como en las oxidaciones en HCl/O_2 , (por la reacción $2\text{HCl} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$).

En la figura I.6 se ve la influencia que 25 ppm de H_2O tienen sobre el espesor de óxido crecido a 996°C , para las orientaciones (111), (110) y (100) de silicio, (16).

En la misma figura I.6 se dan los correspondientes valores $x_0 - t$ de óxidos secos.

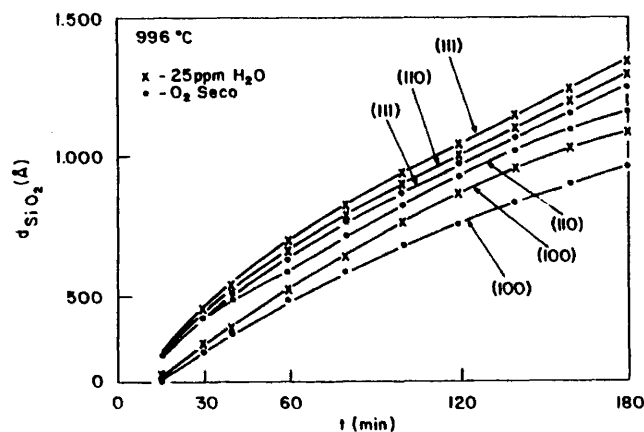


Fig. I.6. Espesor de óxido en función del tiempo en O₂ y en O₂ con 25 ppm de H₂O

IRENE, (16), analizando las medidas realizadas en estos óxidos (25 ppm H₂O) de acuerdo con la ley de oxidación lineal - parabólica clásica, comprueba que la constante de crecimiento - parabólico aumenta por la presencia del H₂O y varía con la orientación del silicio; este aumento es en un factor 1.3 para la orientación (111) y 1.6 para la (100). Para explicar este aumento de k_p con la adición de 25 ppm de H₂O al oxígeno, propone un mecanismo de alteración estructural del SiO₂ por el H₂O. En un estudio posterior, suponiendo que el H₂O y el O₂ se difunden a través del SiO₂ y reaccionan en la interfase a la vez, pero de manera independiente, obtiene resultados que le inducen a pensar que, el H₂O además de oxidar el silicio debilita la red formando grupos Si-OH (que fácilmente, mediante un recocido, se oxidan - pasando a SiO₂). DEAL y cols., (17), creen que en la interfase Si-SiO₂ hay algún efecto catalítico o interacción entre el H₂O y el O₂ que acelera la oxidación del silicio.

De la variación de las constantes de crecimiento (17) con la concentración de H_2O en el O_2 oxidante, se observa que, mientras k_p es independiente de la orientación del silicio, k_1 es mayor para Si (111) que (100), disminuyendo la diferencia entre ambas al aumentar la temperatura.

Los diagramas de Arrhenius de las oxidaciones en H_2O/O_2 , son líneas rectas en el margen $900 - 1100^\circ C$. Todas las energías de activación de k_1 tanto para Si (111) como (100) están comprendidas entre 1.95 y 2.05 eV. Puesto que 2 eV es el valor hallado para oxidaciones secas y húmedas, y se cree que está asociada a la energía de enlace Si-Si, es de esperar que todas las mezclas de O_2 y H_2O tengan la misma energía de activación asociada a la constante de crecimiento lineal. Para la constante de crecimiento parabólico, la energía de activación hallada es 0.9 eV para 10% de H_2O en O_2 , 0.93 para 5% y 1.07 para 2%. Es evidente la influencia notable que tienen cantidades relativamente pequeñas de H_2O sobre el proceso activado asociado a la difusión de las especies oxidantes a través del óxido.

I.1.7. Efecto de la presión

La obtención de películas muy finas ($20 - 200 \text{ \AA}$) de SiO_2 crecidas térmicamente sobre silicio, se suele hacer disminuyendo la presión parcial de las especies oxidantes.

YAMIGAKI y cols. (18), han comprobado que a $1100^\circ C$ y para una presión parcial de oxígeno comprendida entre 2.5×10^{-2} y 1 atm existe una ligera dependencia del parámetro A (ec. I.4) con la presión. Formulan una ley lineal-parabólica de crecimiento, con el parámetro A dependiendo de la presión, lo que representa que bajo estas condiciones los mecanismos Mott-Cabrera y Deal-Grove están mezclados. Para oxidaciones a 10^{-3} atm. obtie-

ne una ley inversa logarítmica.

En cuanto a la dependencia de la velocidad de oxidación con la orientación de Si, se ha observado que para una presión algo inferior a 10^{-1} atm, el orden de crecimiento de Si (111) y (100) se invierte. RAIDER y cols., (19), han comprobado diluyendo el O_2 en varios gases inertes (N_2 , Ar y He) que este cambio de la velocidad de crecimiento se produce a $P_{O_2} \approx 0.07$ atm, y que este valor, en el margen 850 - 1050°C, es independiente de la temperatura.

La oxidación de silicio a presiones superiores a 1 atm está recibiendo una atención creciente en estos años, puesto que es un método práctico para oxidar a bajas temperaturas más rápidamente que a la presión atmosférica, (20). El uso de bajas temperaturas y tiempos reducidos, no sólo produce una reducción en la difusión de dopantes y en la longitud y densidad de los OSF, sino que además mantiene rigurosamente las micro-dimensiones características en VLSI y disminuye el crecimiento de las dislocaciones por precipitados de oxígeno (wafer warpage).

La velocidad de oxidación puede describirse por la expresión clásica (ec. 1.3), donde las constantes de crecimiento k_p y k_l son proporcionales a la presión de las especies oxidantes. En el proceso de oxidación la etapa que controla el crecimiento es la reacción en la interfase Si-SiO₂.

I.2. INTERFASE Si - SiO₂

Si la tecnología MOS se ha hecho posible es en gran parte debido a la capacidad de que una capa de SiO₂ estabilice una superficie de silicio y elimine los estados de superficie que hay en ella, sin introducir una gran densidad de estados de interfase en el gap del silicio o cerca de él. No obstante, el entender la estructura electrónica y relacionar las propiedades de la interfase Si-SiO₂ es una de los mayores preocupaciones de la física de semiconductores contemporánea.

I.2.1. Estructura del SiO₂

El SiO₂ amorfo forma una red tridimensional al azar, compuesta por tetraedros de silicio-oxígeno unidos solamente por las esquinas, sin compartir caras ni aristas. Cada átomo de Si está en el centro del tetraedro, y los átomos de oxígeno en las esquinas. En la figura I.7 se muestran las características de esta red.

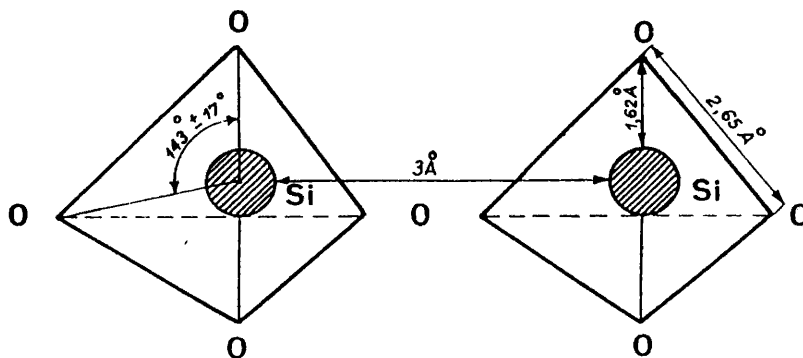


Fig. I.7. Tetraedros de SiO₄

Los tetraedros son idénticos a los del cuarzo cristalino, pero la red no es regular, es amorfa. Mientras que en el cuarzo todos los tetraedros SiO_4 están unidos por las esquinas, en el SiO_2 amorfo algunos de estos enlaces no están completos. Esto y el que los tetraedros no estén igualmente orientados en el espacio hace que la densidad del SiO_2 amorfo (2.20 g/cm^3) sea menor que la del cuarzo cristalino (2.65 g/cm^3).

El silicio rodeado por cuatro átomos de oxígeno es muy poco móvil en la red, mientras que el oxígeno, unido a uno o dos silicios puede moverse más fácilmente en el SiO_2 .

Las vacantes de un ión forman defectos cargados positivamente en la estructura SiO_2 que pueden influir sobre las características de la superficie del semiconductor que haya debajo.

Las impurezas, si están ionizadas, afectan de manera notable a las propiedades del SiO_2 ; si son eléctricamente neutras ocupan agujeros en la red. Cuando están ionizadas pueden incorporarse a la red formando parte de ella (fósforo, boro, aluminio) o modificarla entrando intersticialmente (sodio, potasio, calcio, bario ...).

Aunque la red de SiO_2 no tiene estructura cristalina, el movimiento de impurezas en ella sigue las leyes de difusión.

El SiO_2 amorfo puede caracterizarse por una estructura de bandas semejante a la de los semiconductores cristalinos. (figura I.8).

El hecho de que las bandas de conducción y de valencia del silicio estén energéticamente localizadas cerca del centro del gap prohibido, ha generalizado el uso del SiO_2 como el dieléctrico de los dispositivos de efecto campo.

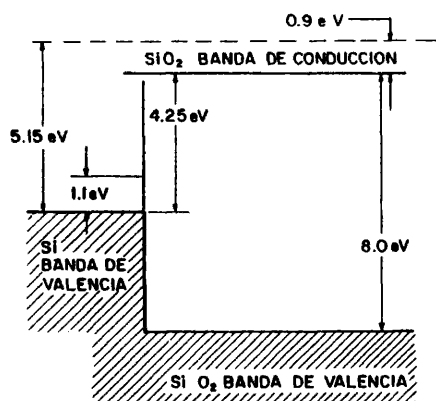


Fig. 1.8. Estructura de bandas de la interfase Si-SiO₂

1.2.2. Estados de superficie

Vamos a definir una serie de conceptos para una superficie limpia de silicio.

Se dice que un estado electrónico es un estado de superficie (s.s.), si un electrón localizado en ese estado, está próximo a la superficie, es decir, si la amplitud de la probabilidad de que un electrón esté en tal estado disminuye exponencialmente al aumentar la distancia a la superficie.

Si la probabilidad de encontrar el electrón en cualquier punto de la superficie, es la misma, el s.s. se dice que es no-localizado. En caso contrario se dice que ese s.s. es localizado. Experimentalmente se ha encontrado que el número de s.s. localizados es del orden del número de átomos que hay en la superficie.

A priori, los niveles de energía de los s.s. pueden estar discretos o continuamente distribuidos, localizados en el gap

de energía o en las bandas permitidas. Sólomente los que están en el gap son detectables, los otros están enmascarados por la gran densidad de estados de las bandas.

- Una división obvia de los s.s., es clasificarlos en intrínsecos y extrínsecos. Los estados intrínsecos son s.s. de una superficie libre sin ningún átomo extraño. Cualesquiera otros s.s. debidos a defectos como escalones, átomos absorbidos ..., son estados extrínsecos. Por conveniencia, la mayoría de las veces que se habla de s.s. se trata, implícitamente de s.s. extrínsecos.

- Otra clasificación se hace por la forma de la barrera de potencial próxima a la superficie. Los estados se llaman Tamm o Shockley según que la perturbación del potencial del volúmen, cerca de la superficie, sea respectivamente "fuerte" o "débil". Esta clasificación no es clara, ya que el grado de perturbación es algo arbitrario.

- A veces los s.s. se relacionan con los enlaces rotos (dangling bonds). En el modelo semiclásico de un cristal covalente, una superficie libre se representa por un plano de enlaces rotos. Se supone que cada enlace roto representa uno, o quizá más, estados de superficie electrónicos. Cada enlace de superficie roto puede aceptar o dar un electrón y, por tanto, representan estados de superficie aceptores o dadores. Los estados aceptores son neutros cuando no tienen electrones y cargados negativamente cuando están ocupados. Los estados dadores, por el contrario, son neutros cuando están ocupados y cargados positivamente cuando están vacíos. Algunos suponen que los estados aceptores están en la mitad superior de la banda prohibida, y los dadores en la mitad inferior; otros arguyen en favor de una suposición contraria.

- Los s.s. se dicen que son rápidos o lentos según el tiempo que necesiten para equilibrarse. Parece que solamente los estados rápidos (10^{-6} s) son verdaderos estados.

Los s.s. se caracterizan por su densidad N_{ss} por unidad de área, energía E_t y las secciones de captura para los electrones σ_n y los huecos σ_p . La determinación de la distribución de s.s. no es fácil, ya que sólo se pueden detectar los estados que están en el nivel de Fermi o próximos a él. Si el nivel de Fermi se pudiese mover a través de toda la banda de energía, la estructura de los s.s. estaría totalmente determinada. En la práctica, como el nivel de Fermi sólo se puede mover un poco, variando la temperatura, por ejemplo, la información que se tiene de los s.s. es incompleta, y frecuentemente al número total de s.s. se le debe asignar un límite inferior. Además, con la mayoría de los métodos de medida no se puede saber si los s.s. están en niveles o bandas.

Los resultados teóricos para una superficie ideal de un cristal tridimensional dan bandas de estados de superficie separados por un gap. Por deformación y superestructura de la superficie, las bandas pueden desplazarse y desdoblarse o multiplicarse, pero el número total de estados sigue siendo el mismo.

Si la superficie tiene un número pequeño de defectos puntuales, éstos dan lugar a un número de s.s. discretos, como ocurre en el volumen. Si la densidad de defectos es grande, los estados forman bandas de impurezas.

La mayoría de los estados de las superficies limpias son no localizados; sus posiciones energéticas dependen fuertemente de la colocación de los átomos de la superficie y su número es aproximadamente igual al número de átomos de superficie, es decir, unos $10^{14}/\text{cm}^2$ dependiendo de la orientación cristalográfica, pudiendo, las impurezas, originar estados adicionales.

Si el elevado número de s.s. que hay en una superficie limpia, puede explicarse mediante los enlaces rotos que hay, debido a la existencia de la superficie (es un "defecto gigante" que interrumpe la periodicidad del volumen), cabe pensar que al estar la superficie de Si cubierta por una capa de óxido, el número de s.s. disminuya. En efecto, los estados de superficie (estados de interfase de una superficie de Si oxidada) se presentan en una densidad inferior en varios órdenes a los de una superficie de silicio limpia, y semejante a la densidad de imperfecciones estructurales de superficie. Esto implica que una interfase Si-SiO₂ ideal, no tiene estados intrínsecos. Sin embargo, debido a las imperfecciones, en las interfases reales Si-SiO₂ se detecta una densidad de estados localizados de 10^9 - 10^{10} /cm² dependiendo del tratamiento sufrido por la superficie.

I.2.3. Estados electrónicos de la interfase

El origen y naturaleza de los estados/cargas de la interfase es un problema aún sin resolver sobre el que hay diferentes opiniones, (21). Este hecho se pudo constatar en los resultados de una revisión en la que participaron setenta investigadores en el campo de las estructuras MOS. Las respuestas indicaron un acuerdo razonable en lo referente a la dependencia de los estados/cargas de la interfase de las variables del proceso tecnológico de obtención, a la necesidad de minimizarlos y controlarlas y al deseo de obtener una mejor comprensión de sus orígenes y efectos.

Pero la falta de un conocimiento detallado de su origen y naturaleza quedó patente en el variado número de modelos que intentaban explicarlos. Sin pretender dar una relación exhaustiva del número de modelos, ni ponernos a analizar sus aspectos positivos y negativos, vamos a dar una visión general que ponga de manifiesto la complejidad del problema, así como los numerosos

esfuerzos que se hacen por aportar luz en este campo.

Los modelos cualitativos asocian los estados de interfase a

- Centros cargados en el óxido que están próximos a la interfase, dando lugar a estados cerca de la BC o de la BV, según que el centro esté cargado positiva o negativamente (22).
- Desorden en la interfase debido a la oxidación térmica del silicio (23).
- Dislocaciones de alineamiento en la interfase (24).
- Átomos de oxígeno que, sin formar parte de la estructura del óxido, están debilmente unidos a la superficie del silicio (25).
- Defectos en la superficie del silicio, (26), como enlaces de silicio no saturados y colocaciones deficientes de oxígeno, (27). Son los primeros modelos en que se propone la interfase como una región entre el silicio y el óxido.
- Regiones deficientes de oxígeno, en el óxido cerca de la interfase (28).

En cuanto a los modelos teóricos, la mayoría de los trabajos realizados, en vez de tratar el sistema Si-SiO₂ completo, tratan solamente con el silicio o el óxido de silicio, modificando después la estructura para tener en cuenta el efecto de la interfase.

La aproximación que suelen usar es calcular la estructura de bandas del volumen del silicio o del óxido, y extender el cálculo para explicar la presencia de la superficie y de los defectos.

Los métodos teóricos, que usan para estudiar la estructura Si-SiO₂ son varios:

- IIZUKA y SUGANO, (29), usan una aproximación del LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) en el cálculo de la estructura de bandas del volumen, para extenderlo después incluyen do la superficie y los defectos.

- LAUGHLIN y cols., (30), describen también los estados de las bandas de conducción y de valencia de silicio con un hamiltoniano "tight-binding". Para tratar el óxido construyen una red de Bethe (red no periódica e infinita de átomos que conserva la coordinación del sólido pero que no contiene anillos cerrados).

- En un tratamiento más reciente, SAKURAI y cols., (31), se basan en la formulación de un hamiltoniano "tight-binding" y de una función de Green. El SiO₂ amorfo lo representan también por una red de Bethe.

- Una extensión del método "tight-binding" (ETB = extended tight-binding) junto con una combinación lineal de orbitales aplicados a regiones de Si y de SiO₂ repetidas, permite a HERMAN y cols., (32), introducir imperfecciones químicas y estructurales en la interfase Si-SiO₂.

- El modelo desarrollado por NAGI y cols., (33), usa la aproximación BOA (Bond Orbital Approximation).

Un resultado bastante común a todos estos modelos es que la interfase perfecta o ideal (no tiene enlaces rotos ni distorsiones en los enlaces) no tiene estados de interfase en el gap prohibido del silicio.

Propiedades de los estados de interfase

- 1) Varían con las condiciones de oxidación y recocido (25, 34).
- 2) La distribución de estados de interfase en la parte central de la banda prohibida es continua, y en forma de U (figura I.9). La densidad mínima de estados corresponde a la mitad superior del gap, aumentando fuertemente hacia los bordes de la banda (35).

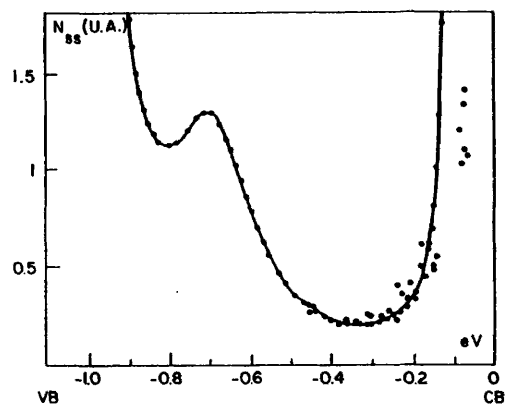


Fig. I.9. Distribución de estados de la interfase

- 3) Dependen de la orientación cristalina del silicio, y en una estructura MOS, independientemente de que el tipo de sustrato sea P o N, se verifica:

$$N_{ss} (111) > N_{ss} (110) > N_{ss} (100)$$

Se ha intentado establecer el origen de los estados de interfase relacionando este resultado con la densidad de enlaces disponi-

bles en las correspondientes orientaciones (11.8×10^{14} , --
 9.6×10^{14} , 6.8×10^{14} enlaces/cm²) (36).

4) La distribución de estados de interfase y la densidad de carga de la interfase depende de que el sustrato de silicio de la estructura MOS sea de tipo P o N. Se ha observado que dicha distribución en una muestra de tipo N está relacionada con la de una de tipo P por un desplazamiento de energía de la distribución total, hacia la banda de conducción (33).

5) Son de carácter anfotérico, y la carga que adquieren puede ser positiva, negativa o neutra (33, 37).

6) Parece que las impurezas de sodio incorporadas a alta temperatura al óxido térmico desempeñan un papel extra en la interfase, creando centros adicionales de tipo trampa, (33).

7) De medidas de fotocapacidad y C-V quasi-estática en interfases de estructuras MOS de tipo N, se infiere, la existencia de dos tipos de estados de interfases con orígenes y propiedades distintas: unos son ópticamente activos (OAS) y otros ópticamente inactivos (OIS). (32).

I.2.4. Cargas en el sistema Si-SiO₂

Las características eléctricas del sistema Si-SiO₂ se ven muy influidas por la presencia de cargas, ya sea de la interfase, ya sea en el óxido cerca de la interfase. En la estructura MOS hay varios tipos de cargas, y una de las mayores dificultades estriba en los distintos nombres y definiciones que reciben en la literatura, lo que ha hecho que muchas veces se hayan confundido unas con otras. Vamos a dar la clasificación presentada por Y.C. CHENG, (21), (figura I.10).

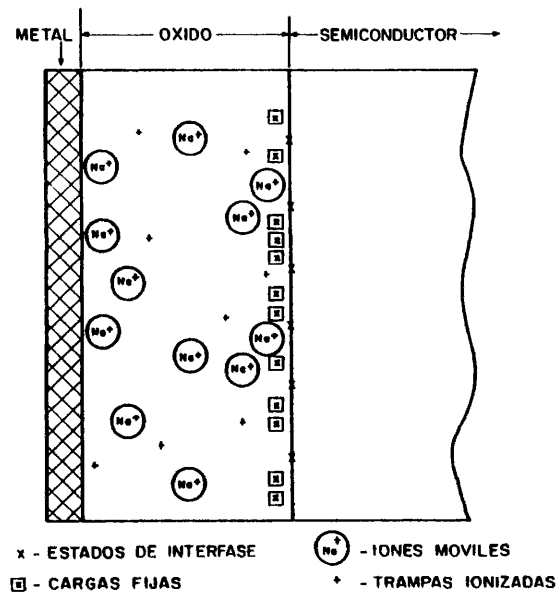


Fig. I.10. Clasificación de estados electrónicos y cargas en una estructura MOS real

1). Estados de la interfase, son estados electrónicos en, o muy cerca, de la interfase que pueden intercambiar carga rápidamente con el volumen del silicio. De estos estados ya se ha hablado en el apartado I.2.3. Otras terminologías usadas para describir estos estados son: estados de interfase rápidos, estados de superficie rápidos, trampas de interfase, trampas de superficie y estados de superficie.

2) Cargas de óxido fijas, Q_{ox} , son cargas positivas intrínsecas al sistema Si-SiO₂, que están localizadas en los 200 Å del óxido inmediatos a la interfase. Se caracterizan por

su incapacidad de cambiar cargas con el silicio y su estabilidad bajo campos eléctricos grandes, incluso a temperaturas elevadas. Estas cargas se han confundido a veces con estados de interfase o iones móviles. En la literatura han recibido varios nombres: estados de superficie, estados de superficie lentos, estados de superficie efectivos, cargas de estados de superficie, cargas de superficie, cargas de óxido y cargas del óxido fijas.

3) Iones móviles, debidos a la contaminación, que son, por lo tanto, impurezas extrínsecas en la estructura Si-SiO₂. Generalmente son positivas debido a iones alcalinos, iones hidrógeno o incluso grupos hidróxilo. Aplicando un campo eléctrico pueden desplazarse a través del óxido.

4) Trampas ionizadas, son trampas distribuidas a través del SiO₂, y no en la interfase como ocurre con los estados de interfase. Generalmente son cargas positivas, producidas por radiación o por contaminación de ciertos tipos de impurezas (átomos metálicos pesados). Cuando están cerca de la interfase, es difícil de distinguirlos de los estados de la interfase.

5) Estados de captura lenta, son semejantes a estados de interfase, y se pueden generar en el límite del Si-SiO₂ por la influencia prolongada de un campo eléctrico grande a temperatura suficientemente alta.

Propiedades de las cargas del óxido

Las cargas de óxido fijas son las que han recibido más atención. Generalmente, se miden a partir de la tensión de banda plana de la curva C(V) en HF, teniendo en cuenta las diferencias de las funciones de trabajo.

1) Como ya se ha dicho, son positivas, están localizadas en el óxido en los 200 Å inmediatos a la interfase, con una densidad comprendida entre 10^{10} y $10^{13}/\text{cm}^2$. (38).

2) Son inmóviles, en el sentido de que no les afecta la presencia de un campo eléctrico.

3) Son independientes de la resistividad del sustrato, y de que éste sea de tipo P o N. Recientemente, (33), a partir de un modelo de estados y cargas en la interfase Si-SiO₂, se ha deducido que el sustrato de tipo N tiene menos cargas de óxido fijas que el de tipo P; esta dependencia de la carga del óxido con el tipo de sustrato, ya había sido observada por otros.

4) Dependen de las condiciones de oxidación y de recocido (triángulo de oxígeno), (38).

5) Dependen de la orientación de la superficie de silicio, y bajo condiciones idénticas de oxidación, (38)

$$Q_{\text{ox}} (111) > Q_{\text{ox}} (110) > Q_{\text{ox}} (100)$$

6) Las cargas fijas en el óxido inducen en la superficie del silicio una carga imagen distribuída de manera aleatoria en la interfase, y que es responsable de las fluctuaciones del potencial de superficie. Estas fluctuaciones pueden inducir en la curva C(V) deformaciones análogas a las producidas por una densidad de estados de interfase (39).

Modelos para las cargas fijas del óxido

La mayoría de los modelos de carga del óxido se basan en alguna forma de defecto de estructura. El más satisfactorio es el propuesto por DEAL y cols., (38), en el que se sugiere que

el origen de las cargas del óxido está en los iones de silicio en exceso que hay en el SiO_2 . Durante la oxidación, y cerca de la interfase, debe haber un exceso de silicio presente en el óxido, dispuesto para reaccionar con el oxígeno. Cuando la oxidación acaba, estos iones de silicio en exceso, se "congelan", - dando lugar a cargas positivas. Esta visión explica razonablemente la fuerte dependencia de las cargas del óxido con las condiciones de oxidación, así como el comportamiento con los recocidos. El modelo, bastante satisfactorio cualitativamente necesita un tratamiento de mecánica cuántica para que proporcione una información cuantitativa. Posteriormente, se han obtenido resultados que confirman la suposición de que en la interfase Si-SiO_2 existen cargas Si^{+3} , Si^{+2} y Si^+ , (102).

Otros modelos sugieren que las cargas del óxido se deben a átomos de aluminio en el SiO_2 , vacantes de oxígeno en el SiO_2 , defectos en el SiO_2 , la existencia de una capa dipolar asociada a los enlaces Si-O , etc.... (26, 103-105).

1.2.5. Estructura físico-química de la interfase

El modelo de una región de transición entre el sustrato de silicio y el óxido térmicamente crecido sobre él, es hoy comunmente aceptado. Es lógico que en esta región en la que la oxidación del silicio no es completa, las propiedades sean distintas de las del SiO_2 . Actualmente se está profundizando en la comprensión de estas propiedades, especialmente desde el punto de vista de la morfología y de la estructura química.

En cuanto a la morfología de las interfases Si-SiO_2 , la investigación mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, ha permitido, (40), medir experimentalmente los parámetros que caracterizan la aspereza de la superficie (longi-

tud de correlación y desviación típica).

En cuanto a las estructuras físico-químicas de estas regiones, (40, 41), los numerosos trabajos realizados arrojan resultados muy variados. El motivo de estas diferencias es doble:

- En primer lugar el análisis viene condicionado por el método utilizado. Cada técnica experimental de medida solamente puede dar información de la estructura desde el aspecto inherente al método, y ninguna de ellas puede dar información de todos los aspectos. Es más, aún para una misma técnica, cabe una interpretación diferente de los resultados. Algunas técnicas pueden alterar la composición de la muestra durante la medida. Unas técnicas demuestran la dispersión (scattering) de los átomos, mientras que otras demuestran el comportamiento de los electrones, los cuales pueden ver una anchura diferente. Esta observación trae a discusión cómo definir una anchura apropiada. Una posibilidad es definirla desde el punto de vista estequiométrico, pero incluso entonces hay varias alternativas. Otra posibilidad es definir la anchura teniendo en cuenta el comportamiento de los electrones, que claramente será distinto, según su procedencia. Se pueden usar otras propiedades, como la constante dieléctrica.

- En segundo lugar, las condiciones de oxidación del sustrato de silicio influyen sobre la interfase. Las muestras estudiadas, incluyen silicio sobre zafiro (SOS), y óxidos térmicos desde unos pocos Å de espesor a unos miles de Å, crecidos bajo condiciones distintas de temperatura y ambientes oxidantes. No hay razón para creer, a priori, que la química y la morfología de la interfase sea la misma para todos estos tipos de muestras.

Todo esto hace que la construcción de un modelo acabado de la estructura físico química de la interfase sea difícil.

En la Tabla 1.1 se da un resumen de algunos experimentos recientes en los que se indican las técnicas de análisis empleadas y las características y espesor aproximado obtenido para la región de transición.

	PRUEBA	RESULTADOS	OBSERVACIONES	REF.
Espectroscopía de iones	Retrodispersión iones He^+ de 2.0 MeV.	Exceso de Si ($6 \times 10^{15}/\text{cm}^2$) cerca de la Intf. La relación Si/O depende del espesor del óxido.	Películas delgadas de SiO_2 oxidadas térmicamente en O_2 seco a 920 y 1000°C, y oxidación anódica, sobre Si N (111).	(42)
	Retrodispersión iones He^+ de 6 MeV.	Angura comprendida entre 15 y 30 Å. Exceso de Si ($2-5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$)	Oxidos crecidos N_2 húmedo a 800°C sobre Si N y P (111) y Si N (100).	(43)
	Retrodispersión iones He^+ de 1 MeV.	Para óxidos más gruesos que 20 Å hay una zona plana, de 15 a 20 Å y un 20% de exceso de Si.	Oxidos de 15 a 100 Å crecidos a 600°C en HCl húmedo.	(44)
Espectroscopía de electrones	ASP (Auger + Sputtering de iones Ar)	Rugosidad de $\sim 20 \text{ Å}$ formada por protuberancias de SiO_2 crecidas dentro del sustrato. Hay inclusiones de Si en el óxido. Anchura de $\sim 35 \text{ Å}$.	Oxidos de 1000 Å crecidos en O_2 seco a 1200°C sobre Si (100).	(45)
	ASP	Anchura de $\sim 20 \text{ Å}$. Región, inferior a 8 Å, de SiO_2 , con $1 < x < 2$.	Oxidos crecidos en O_2 seco a 800 y 1000°C sobre Si P ₂ (100).	(46)
	XPS (fotoelectrones producidos por rayos X)	El óxido pasa de SiO_2 a SiO en 15 - 20 Å.	Películas delgadas de SiO crecidas en O_2 seco y húmedo.	(47)
	XPS	20 Å de óxido no estequiométrico, rico en Si, cerca de la interfase.	Oxidos crecidos en O_2/N_2 a 850°C sobre Si P (100).	(48)
	XPS		Oxidos de 3 a 200 Å crecidos a T. 850°C $\leq T < 1050^\circ\text{C}$ en O_2 seco.	(49)
	Angulo de contacto del agua con el óxido	En 7 - 30 Å hay variaciones en la estructura y composición del óxido.	Películas delgadas de SiO_2 (0-40 Å) oxidadas a 600°C a temperatura ambiente.	(50)
	Fotoemisión interna dependiente del campo	La desviación de una unión Si-SiO ₂ abrupto ideal es inferior a 4 Å.	Oxidos de 1029 Å crecidos a 1050°C en O_2 seco sobre Si N (100).	(51)

Tabla 1.1. Región de transición SiO_2/Si , según diferentes métodos de análisis de superficies.

I.3. ESTRUCTURA MOS

La estructura MOS (Metal - Oxido - Semiconductor) es un caso particular de la más general MIS (Metal - Aislante - Semiconductor) y consiste en un sustrato de silicio, que puede ser P ó N cubierto por una capa delgada de óxido de silicio, cubierto a su vez, por un electrodo metálico (figura I.11). El conductor MOS es un dispositivo de dos terminales (el transistor MOS es de tres), cuya capacidad varía con el voltaje aplicado entre el electrodo metálico y el sustrato. En condiciones c.c. no pasa corriente del electrodo metálico al sustrato, debido al dieléctrico SiO_2 , estando el condensador, por tanto, en equilibrio.

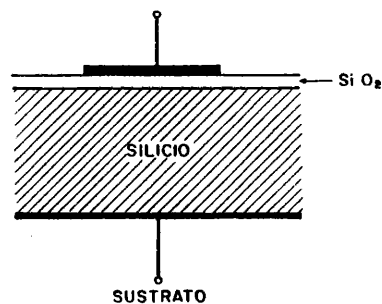


Fig. I.11. Condensador MOS

La característica C-V de un condensador MOS, resulta de la modulación de la anchura de la región de la carga de espacio de superficie debida al campo aplicado y es muy útil para calcular las propiedades eléctricas de la interfase Si-SiO_2 .

En lo que sigue razonaremos con una estructura en la que el silicio es de tipo N y el metal es aluminio. Esta ha sido - además la estructura experimental que se ha empleado mayoritariamente en todo este estudio.

1.3.1. Carga de espacio en la superficie de un semiconductor.

Ecuaciones del MOS

Cuando se aplica un campo en la superficie de un semiconductor, los portadores de carga son atraídos o repelidos a la superficie, siguiendo el sentido de la polarización eléctrica. Refiriéndonos a la estructura del condensador MOS (Figura 1.11), si $x=0$ se define en la interfase Si-SiO₂, y si se supone que todas las variaciones de tensión aplicadas son lo bastante lentas para que el sistema permanezca siempre en equilibrio térmico (el nivel de Fermi permanece constante en la estructura), se puede calcular la densidad de carga de espacio siguiendo el método clásico. Para ello supondremos el problema unidimensional.

El potencial electrostático en el silicio, ϕ , (52, 53), está relacionado con la densidad de carga espacial por unidad de volumen, $\rho(x)$, por la ecuación de Poisson

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = - \frac{\rho(x)}{\epsilon_s} \quad (1.12)$$

donde ϵ_s es la constante dieléctrica del sustrato de silicio. La intensidad del campo electrostático E está relacionada con el potencial por

$$E = - \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (1.13)$$

Si la energía y el nivel de Fermi se miden en el sentido convencional desde el centro de la banda prohibida, cerca de la superficie del silicio, la concentración de electrones y huecos por unidad de volumen vienen dados respectivamente por

$$\begin{aligned} n &= n_i \exp \left\{ -q (\phi_F - \phi) / kT \right\} \\ p &= n_i \exp \left\{ q (\phi_F - \phi) / kT \right\} \end{aligned} \quad (1.14)$$

la densidad de carga de espacio total en el semiconductor, es

$$\rho(x) = q (N_D^+ - N_A^- + p - n) \quad (I.15)$$

siendo N_D^+ y N_A^- las concentraciones de dadores y aceptores ionizados por unidad de volumen, respectivamente.

En el volumen, para valores grandes de x , el potencial electrostático y el campo son prácticamente nulos, por lo que debe haber neutralidad de carga, es decir,

$$N_D^+ - N_A^- = n - p \quad (I.16)$$

Si se supone que todas las impurezas del sustrato están ionizadas, lo cual ocurre a la temperatura ambiente y temperaturas superiores, $N_D^+ = N_D$ y $N_A^- = N_A$, y teniendo en cuenta las ecs (I.14) y (I.16)

$$N_D - N_A = 2 n_i \sinh(-q \phi_F / kT) \quad (I.17)$$

la ecuación de Poisson puede entonces escribirse

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = - \frac{2qn_i}{\epsilon_s} \left\{ \sinh(-q \phi_F / kT) - \sinh[q(\phi - \phi_F) / kT] \right\} \quad (I.18)$$

Para facilidad de cálculo se definen las siguientes cantidades (potenciales normalizados):

$$u \equiv q \phi / kT; \quad u_F \equiv q \phi_F / kT; \quad u_s \equiv q \phi_s / kT \quad (I.19)$$

con lo que (I.18) se describe

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} &= \frac{2n_i q^2}{\epsilon_s kT} \left\{ \sinh(u - u_F) + \sinh u_F \right\} = \\ &= \frac{1}{L_D^2} \left\{ \sinh(u - u_F) + \sinh u_F \right\} \end{aligned} \quad (I.20)$$

L_D llamada longitud de Debye intrínseca se define como

$$L_D \equiv (\epsilon_s kT / 2n_i q^2)^{\frac{1}{2}} \quad (I.21)$$

de (I.13), e integrando (I.20) desde el volumen del sustrato

$(\partial u / \partial x) = 0$ a la superficie, la intensidad del campo electrostático es

$$E = - \frac{kT}{q L_D} \mathcal{F} \left(u, \frac{n_i}{N} \right) \quad (I.22)$$

siendo

$$\mathcal{F} \left(u, \frac{n_i}{N} \right) = \left\{ 2 (\cosh(u - u_F) - \cosh u_F) + u \sinh u_F \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (I.23)$$

Por la ley de Gauss, la densidad de carga de espacio superficial total por unidad de superficie necesaria para producir este campo es

$$Q_{sc} = - \epsilon_s E_s = + \frac{\epsilon_s kT}{q L_D} \mathcal{F} \left(u_s, \frac{n_i}{N} \right) \quad (I.24)$$

La densidad de carga espacial es negativa para sustratos de tipo P y positiva para sustratos de tipo N.

La capacidad diferencial de la región de carga de espacio del semiconductor viene dada por

$$C_{sc} \equiv \frac{\partial Q_{sc}}{\partial \phi_s} = \frac{\epsilon_s e^{u_F}}{2 L_D} \frac{\{1 - e^{-u_s} + e^{-2u_F}(e^{u_s} - 1)\}}{F(u_s, \frac{n_i}{N})} \quad (I.25)$$

I.3.2. Forma de la curva C(V) de un MOS ideal

El condensador MOS ideal se define con las siguientes condiciones:

1) Sin aplicar polarización a la estructura, la función de trabajo del metal coincide con la función de trabajo del semiconductor, es decir, la diferencia de las funciones de trabajo ϕ_{ms} es nula.

2) Cuando la estructura está polarizada, las únicas cargas que existen son las del semiconductor, Q_{sc} , y las del electrodo metálico, Q_m . Por tanto, la neutralidad de carga exige que $Q_m + Q_{sc} = 0$.

3) No hay transporte de carga a través del óxido, es decir, su resistividad es infinita.

Si se superpone una pequeña señal alterna, a una tensión de polarización continua V_G aplicada al electrodo metálico, la caída de tensión se reparte entre el óxido, V_{ox} , y la región de carga espacial del semiconductor, ϕ_s .

La capacidad diferencial medida será

$$\frac{1}{C} = \frac{dV_G}{dQ_m} = \frac{dV_{ox} + d\phi_s}{dQ_m} \quad (I.26)$$

es decir,

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{sc}} \quad (I.27)$$

La capacidad total del sistema es una combinación de la capacidad del óxido C_{ox} , en serie con la capacidad de la carga de espacio C_{sc} . Puesto que se conoce la carga de espacio en la superficie del semiconductor (ec. I.24), se puede calcular C_{sc} , y ver la forma de la curva $C(V)$ en los distintos regímenes según sea el valor de la tensión de polarización aplicada.

La ecuación (I.26) puede escribirse también

$$C = C_{ox} \left(1 - \frac{d\phi_s}{dV_G} \right) \quad (I.28)$$

Esta expresión muestra que la capacidad medida solamente difiere de la capacidad del óxido cuando el potencial de superficie es sensible a las variaciones de la tensión aplicada.

I.3.2.1. Regimen de la Acumulación

Para tensiones de polarización suficientemente positivas, los portadores mayoritarios son atraídos a la superficie del silicio, formándose en ésta una región de acumulación de electrones y produciéndose en la superficie una curvatura de las bandas hacia abajo, (figura I.12a).

La capacidad del semiconductor aumenta exponencialmente con el potencial de superficie y la capacidad medida, dada por la ec (I.27), es aproximadamente igual a la capacidad del óxido.

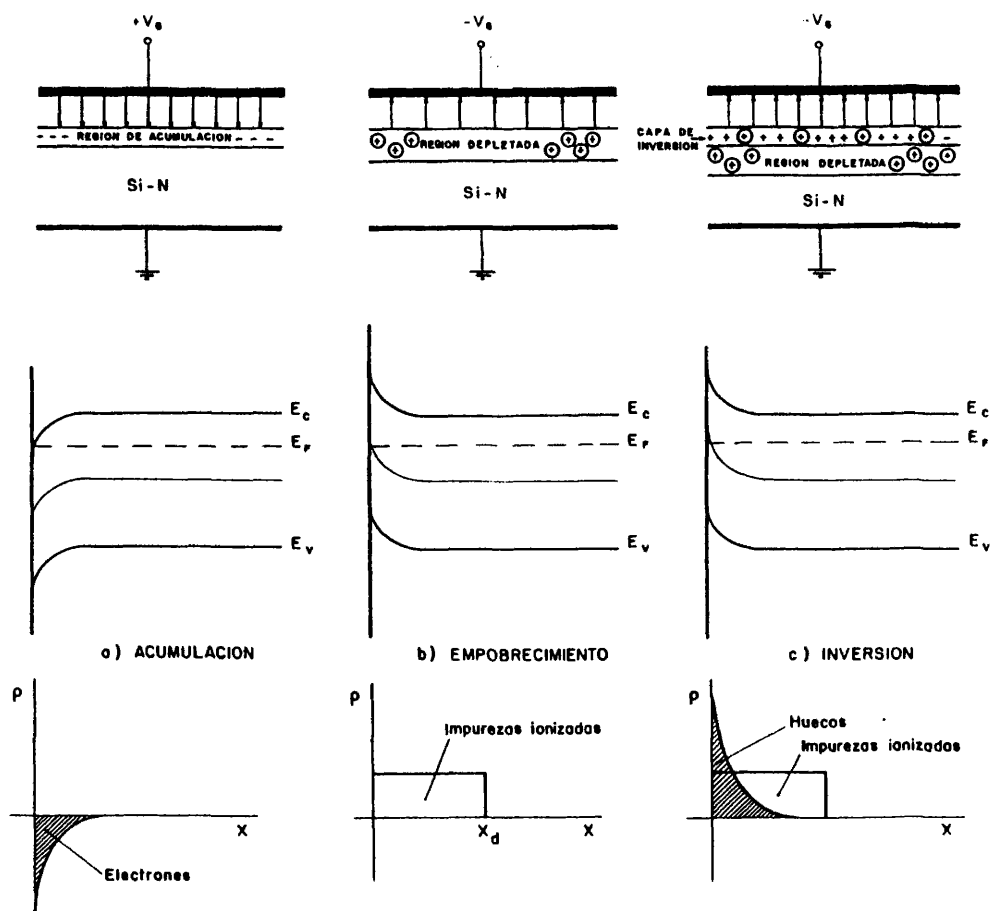


Fig. I.12.: Esquemas de bandas y densidad de carga de superficie.

1.3.2.2. Regimen de empobrecimiento o de depleción

Si la tensión positiva aplicada al metal disminuye e incluso comienza a hacerse negativa, la concentración de electrones en la superficie del silicio disminuye también.

En la superficie aparece una región depletada, formada por los dadores ionizados. Las bandas en la superficie se curvan hacia arriba (figura 1.12b). La capacidad del semiconductor será la de un condensador plano de espesor x_d , de densidad de carga N_D si el dopage es constante. El espesor x_d de la zona de carga de espacio se calcula por la ecuación de Poisson, que ahora tiene la forma

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{q \cdot N_D}{\epsilon_s} \quad (1.29)$$

Con lo que

$$C_{sc} = \{ q N_D \epsilon_s / 2 \phi \}^{\frac{1}{2}} \quad (1.30)$$

La expresión (1.29) pone de manifiesto que todo aumento del potencial de superficie en la región depletada se traduce en un aumento de x_d . Como la capacidad C_{sc} es del mismo orden que C_{ox} , la capacidad de la estructura MOS es menor que en el caso anterior

$$C = \left(\frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{sc}} \right)^{-1} \quad (1.31)$$

1.3.2.3. Regimen de inversión

Si la tensión sigue disminuyendo (aumentando en sentido negativo) y se alcanza un valor suficientemente negativo, el

número de portadores mayoritarios (electrones) en superficie disminuye fuertemente, y la densidad de portadores minoritarios se hace mayor que la de las impurezas ionizadas. Se obtiene así una capa de inversión. El semiconductor en superficie es de tipo P, y las bandas se curvan de tal manera que el nivel de Fermi está cerca de la banda de valencia, (figura I.12c).

En esta situación la carga en el semiconductor viene dada por

$$Q_{sc} = Q_{inv} + Q_{sdmax} \quad (I.32)$$

donde Q_{inv} y Q_{sdmax} son las densidades de carga por unidad de superficie contenidos en la capa de inversión y en la capa de depleción, respectivamente.

C_{sc} viene dado por

$$C_{sc} = \frac{dQ_{sc}}{d\phi_s} = \frac{dQ_{inv}}{d\phi_s} + \frac{dQ_{sdmax}}{d\phi_s} = \frac{dQ_{inv}}{d\phi_s} + \frac{\epsilon_s}{x_{dmax}} \quad (I.33)$$

Los minoritarios del sustrato deben ahora proporcionar la carga necesaria para la creación de la zona de inversión en la superficie.

Los minoritarios necesarios para cargar la capa de inversión pueden formarse, (54), por alguno de los siguientes mecanismos, actuando solos o en combinación:

1) Generación - recombinación dentro de la región depleta justamente debajo de la capa de inversión.

2) Generación - recombinación por medio de los estados de superficie localizados en la interfase Si-SiO₂.

3) Difusión de minoritarios en el límite de la región depletada, derivando en esta región hasta alcanzar la capa de inversión.

Como cada uno de estos fenómenos es lento, incluso actuando los tres mecanismos, se necesita un cierto tiempo para que se cargue la capa de inversión.

La capacidad de la estructura MOS, en condiciones de inversión depende fuertemente de que la carga en la capa de inversión pueda o no seguir la variación de c.a. en la tensión aplicada.

Si el tiempo de respuesta de la capa de inversión, lo designamos por τ_{inv} , (las décimas ó centésimas de segundo son valores típicos), la capa de inversión puede seguir una señal de frecuencia f aplicada al electrodo metálico, si

$$f < \tau_{inv}^{-1} \quad (I.34)$$

Sin embargo, para frecuencias tales que

$$f > \tau_{inv}^{-1} \quad (I.35)$$

la capa de inversión no seguirá la señal y habrá una situación de no-equilibrio. Por tanto, mientras la curva $C(V)$ asociada a un condensador MOS es independiente de la frecuencia en condiciones de acumulación y empobrecimiento, esto no ocurre cuando hay una capa de inversión para todas las frecuencias de interés práctico. El comportamiento del condensador MOS en los casos límites descritos por ecs. (I.34) y (I.35) respectivamente, se discute a continuación.

En la mayoría de los dispositivos MOS el mecanismo domi-

nante que determina el tiempo de respuesta de la capa de inversión es generalmente el de generación-recombinación en los centros de la región depletada.

Pasamos a discutir el comportamiento de una capacidad MOS en alta y baja frecuencia.

a) Si la frecuencia es baja, los portadores minoritarios pueden seguir la señal, y la capacidad asociada a la capa de inversión ($dQ_{inv}/d\phi_s$) en la ecuación (I.33) se hace mucho mayor que C_{ox} . La capacidad de la estructura, (ec I.27), es igual a la del óxido.

b) Si la frecuencia es alta, el aporte de minoritarios no se puede hacer correctamente ($dQ_{inv}/d\phi_s \rightarrow 0$) y la capacidad C_{sc} tiene el valor correspondiente a la máxima anchura de la zona de empobrecimiento. La capacidad de la estructura tiene un valor constante dado por C_{ox} en serie con C_{sdmax} .

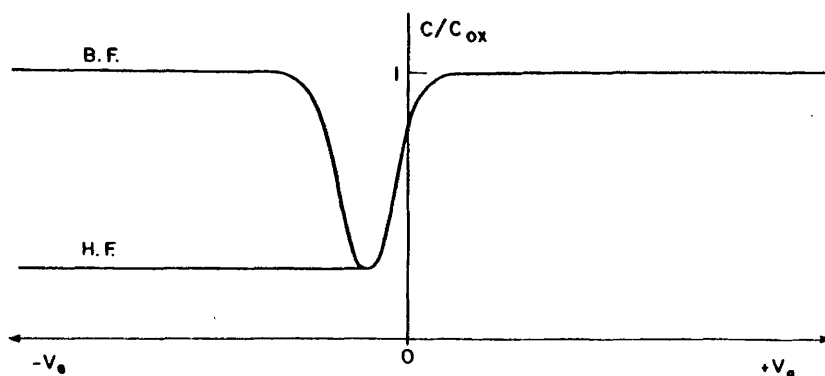


Fig. I.13. Curva $C(V)$ de un condensador MOS

La figura I.13, que representa una curva $C(V)$ de una capacidad MOS sobre sustrato de silicio N, resume las diferentes partes de este párrafo.

De lo expuesto anteriormente resulta claro que, esta curva es función de la temperatura, del dopaje del silicio, del espesor y de la constante dieléctrica del óxido.

I.3.3. Capacidad MOS real

En la práctica, las curvas $C(V)$ de un condensador MOS difieren de las teóricas por las siguientes razones:

- 1) La diferencia de las funciones de trabajo entre el metal y el semiconductor no es nula.
- 2) Las cargas fijas del óxido que están en, o cerca, de la interfase alteran el potencial de superficie.
- 3) Los estados de interfase varían también el potencial de superficie.
- 4) Las cargas móviles en el óxido suponen también una variación en el potencial de superficie.
- 5) Trampas en el óxido que pueden alterar el potencial de superficie dependiendo de su estado de carga.
- 6) Corriente lateral.
- 7) La influencia de la temperatura.
- 8) Inhomogeneidades y fluctuaciones del potencial de superficie.

1.3.3.1. Influencia de la función de trabajo

La diferencia de la función de trabajo entre el metal y el semiconductor, constituye una diferencia de potencial interna que desplaza la curva $C(V)$ experimental con respecto a la teórica en una cantidad ϕ_{ms} dada por

$$\phi_{ms} = -0.59 + \frac{kT}{q} \ln \frac{N}{n_i}$$

Si $\phi_{ms} > 0$ el desplazamiento es hacia las tensiones positivas, y si $\phi_{ms} < 0$ el desplazamiento es hacia las tensiones negativas. En el desarrollo matemático del apartado anterior - habría que sustituir V_G por $V_G - \phi_{ms}$.

1.3.3.2. Influencia de las cargas fijas positivas de la interfase

La densidad de carga fija positiva de interfase Q_{ox} , induce una densidad de carga "imagen" igual y opuesta en la superficie del silicio. Su presencia se traduce por una traslación de la curva $C(V)$ hacia las tensiones negativas en una cantidad

$$\Delta V = \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} \quad (1.36)$$

Esta carga "imagen" tiende a formar una capa de acumulación en sustratos de Si de tipo N, mientras que en sustratos de tipo P débilmente dopados forma una capa de inversión. (Si la concentración de dopaje en el sustrato P es suficientemente alta, la capa de inversión no se forma y el efecto de la carga del óxido positiva será reducir la concentración de huecos cerca de la superficie de silicio).

La condición de neutralidad de carga ahora será

$$Q_m + Q_{sc} + Q_{ox} = 0 \quad (I.37)$$

Teniendo en cuenta la diferencia de la función de trabajo metal-semiconductor, la tensión aplicada V_G se reparte

$$V_G = V_{ox} + \phi_{ms} + \phi_s \quad (I.38)$$

La capacidad total de la estructura por unidad de área puede escribirse

$$C = \frac{dQ_m}{dV_G} = \left(\frac{dV_{ox}}{dQ_m} + \frac{d\phi_s}{dQ_m} \right)^{-1} \quad (I.39)$$

(dQ_m/dV_{ox}) es la capacidad del óxido por unidad de área, C_{ox} , y $(dQ_m/d\phi_s)$ teniendo en cuenta la ec. (I.37) puede escribirse

$$\frac{dQ_m}{d\phi_s} = \frac{dQ_{sc}}{d\phi_s} + \frac{dQ_{ox}}{d\phi_s} \quad (I.40)$$

Pero, la densidad de carga positiva de la interfase (al contrario que la densidad de carga asociada a los estados de interfase) no es función de la tensión aplicada, ni del potencial de superficie, con lo que la capacidad total es:

$$C = \left(\frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{sc}} \right)^{-1} \quad (I.41)$$

I.3.3.3. Influencia de los estados de interfase

La carga inducida por la tensión de polarización sobre el electrodo metálico crea en la interfase Si-SiO₂ una carga imagen que se reparte entre los niveles de superficie y el semiconductor.

$$Q_m + Q_{sc} + Q_{ss} = 0 \quad (I.42)$$

La capacidad debida a los estados de superficie se define por

$$C_{ss} = \frac{dQ_{ss}}{d\phi_s} \quad (I.43)$$

La capacidad de la estructura MOS (ec. I.27) se escribirá

$$\frac{1}{C} = \frac{dV_{ox} + d\phi_s}{dQ_m} = \frac{dV_{ox}}{dQ_m} + \frac{d\phi_s}{dQ_{sc} + dQ_{ss}} \quad (I.44)$$

que puede escribirse

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{sc} + C_{ss}} \quad (I.45)$$

El esquema equivalente de la estructura MOS deducido de esta ecuación está dado por la figura I.14.

El intercambio de portadores entre los estados de interfase y las bandas se hace con constantes de tiempo variables según las secciones de captura de los estados, sus densidades y posiciones en las bandas.

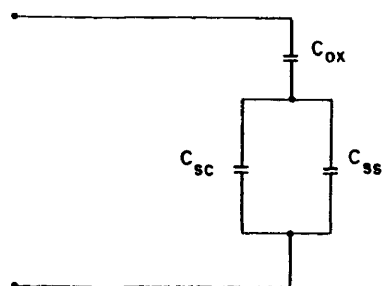


Fig. I.14. Esquema equivalente de un condensador MOS

a) Si la frecuencia de medida es suficientemente alta para que los estados de interfase guarden el estado de carga definido por la polarización continua, no aportan ninguna contribución a la capacidad y C_{ss} es nula. La expresión (I.45) se identifica con la (I.27).

Sin embargo, la curva $C(V)$ en HF no es idéntica a una curva sin estados de interfase; la presencia de los estados de interfase modifica la pendiente de la curva en HF, pues para una tensión de polarización dada, solamente están llenos los niveles situados por debajo del nivel de Fermi, y su carga implica un campo suplementario en el óxido.

b) A frecuencias muy bajas los estados de interfase están siempre en equilibrio con la tensión alterna y C_{ss} es una capacidad real.

c) A frecuencias medias, debido al tiempo de equilibrio de los estados de interfase con una de las bandas, hay un desfase entre las variaciones de la tensión aplicada y las de la carga en la superficie del semiconductor. Esto se traduce en pérdidas de

energía, que sólo son medibles en la región de empobrecimiento, donde la capacidad C_{sc} es del mismo orden que C_{ox} . En efecto, en inversión y en enriquecimiento el número de portadores es muy grande, por lo que el tiempo de respuesta de los estados de interfase (inversamente proporcional al número de portadores de carga) es muy pequeño y las pérdidas debidas a los estados de interfase se anulan.

I.3.3.4. Influencia de las cargas móviles en el óxido

Las cargas móviles, habitualmente de tipo iónico, pueden incorporarse al óxido durante la oxidación térmica del silicio o en tratamiento posteriores. La presencia de estos iones produce un desplazamiento de la curva $C(V)$ en una cantidad ΔV dada por

$$\Delta V = \frac{1}{C_{ox}} \int_0^{x_0} \frac{x}{x_0} \rho(x) dx \quad (I.46)$$

siendo $\rho(x)$ la densidad de carga en el volumen del óxido.

El problema mayor de estas cargas es que producen inestabilidad en el sistema MOS, ya que este ΔV es variable con el tiempo y la temperatura.

I.3.3.5. Influencia de trampas en el óxido

En el volumen del óxido puede haber trampas, que si están próximas a la interfase pueden interaccionar con los portadores libres de silicio por efecto túnel, estando así ligados a estados de interfase, pero con una sección de captura menor. Debido al valor pequeño de la sección de captura, las constantes de tiempo del intercambio de portadores entre las trampas y los portadores

libres del semiconductor, son del orden de los períodos de las tensiones de barrido usadas para trazar las curvas de capacidad dinámica, con lo que el efecto de las trampas en el óxido se traduce por una histéresis en estas curvas.

I.3.3.6. Influencia de una corriente lateral

Si en superficie del silicio hay una capa de inversión, sin que la estructura esté polarizada, existe una corriente lateral que conecta la capa de inversión con los portadores minoritarios de la superficie. Su efecto es aumentar la capacidad del semiconductor en régimen de inversión sin necesidad de un proceso de recombinación.

I.3.3.7. Influencia de la temperatura

La curva $C(V)$ en inversión, sólo se puede medir dejando tiempo suficiente para que los minoritarios alcancen el equilibrio para cada tensión de polarización. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta, los mecanismos de generación son más rápidos y la capacidad del semiconductor aumenta.

I.3.3.8. Influencia de las fluctuaciones del potencial de superficie.

La distribución no homogénea de la carga de la interfase, ya sea la carga fija del óxido, o la de los estados, o los iones móviles, produce fluctuaciones del potencial de superficie. Estas fluctuaciones pueden inducir deformaciones sobre la curva $C(V)$ y dispersión, y deriva en la tensión umbral de los transistores MOS.

I.3.4. Conducción eléctrica en el óxido de silicio

En la estructura MOS ideal se supone que la conductancia de la película de óxido es nula. Sin embargo, en el caso real, dependiendo del campo aplicado y de la temperatura, se observa conducción de portadores a través del SiO_2 .

Los primeros estudios sobre conducción eléctrica en películas de SiO_2 amorfo indicaban que el mecanismo era de naturaleza iónica, debido a la presencia de impurezas móviles. Cuando el proceso de obtención de las capacidades MOS se perfeccionó y el contenido de impurezas se redujo hasta poderse observar la conducción electrónica, se pensó que las corrientes estaban limitadas por la carga de espacio ó que se trataba de un mecanismo túnel. Posteriormente se observaron estados de conducción múltiples que se asociaron a la presencia de ciertas impurezas en el óxido.

Los campos eléctricos en el óxido, E_{ox} , y en el semiconductor, E_s , están relacionadas por

$$E_{\text{ox}} = E_s \frac{\epsilon_s}{\epsilon_{\text{ox}}}$$

Para un sistema Si- SiO_2 el campo de ruptura por avalancha es de unos 0.5 MV/cm. El campo correspondiente en el óxido será tres veces mayor ($\epsilon_s/\epsilon_{\text{ox}} = 12/3.9$), o sea 1.5 MV/cm. Para estos campos la conducción de electrones y huecos en el SiO_2 , incluso a elevadas temperaturas, es despreciable; sin embargo, los iones móviles como el sodio se mueven a través del aislante y producen inestabilidad en los dispositivos.

Aunque hoy en día se haya mejorado mucho la tecnología de obtención de las muestras, el problema de la contaminación iónica sigue siendo de enorme actualidad, y de ahí el gran número de -

trabajos en este campo.

Si hace unos años el transporte de iones en el condensador MOS se estudiaba sometiénolo a una tensión a temperaturas de - hasta 300°C (Bias Temperature Stress ó BTS), actualmente, (55), se prefieren otras técnicas que evidencien con mayor claridad el transporte iónico. Estas técnicas son el TVS (Triangular Voltage Sweep) y el TSIC (Thermally Stimulated Ionic Current).

La técnica TVS mide la corriente iónica a través de la película de óxido en función de la tensión para una rampa de tensión, (56).

La técnica TSIC mide la corriente iónica térmicamente estimulada en función de la temperatura, (57).

C A P I T U L O I I

DEFINICION Y PUESTA A PUNTO DE METODOS DE CARACTERIZACION

II. DEFINICION Y PUESTA A PUNTO DE METODOS DE CARACTERIZACION

II.1. MEDIDA DE ESPESORES

Para la determinación de espesores del SiO_2 se han empleado tres técnicas diferentes: la medida con Talystep (rugosímetro), la medida por interferencias y la medida por elipsometría. Para las dos primeras se han utilizado aparatos comerciales. Para la última, más empleada por su carácter rápido y no destructivo, se ha diseñado y construido un elipsómetro automático, y se han desarrollado los métodos de cálculo para la explotación de las medidas elipsométricas.

II.1.1. Talystep

Talystep es la marca de un rugosímetro electromecánico capaz de detectar la rugosidad producida por un escalón de 50 \AA (en realidad la medida de espesores de este orden es problemática debido a las vibraciones, ruido, falta de planeidad, etc...).

Para medir el espesor del SiO_2 con este instrumento se cubre una parte del óxido con piceína y se ataca la oblea en $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ al 10%. Esta mezcla disuelve el SiO_2 que no está -

protegido por la piceína, de forma que, al eliminar ésta mediante tricloroetileno, se obtiene un escalón neto $\text{SiO}_2\text{-Si}$ de altura igual al espesor del óxido. La medida de esta altura con el Talystep da precisamente el espesor buscado.

II.1.2. Interferometría

Se ha utilizado un espectrofotómetro Hitachi Perkin-Elmer 124 de doble haz. Para medir el espesor de la película de SiO_2 sobre Si, se hace incidir un haz de luz monocromática de longitud de onda λ , sobre el sustrato recubierto por la película de espesor d , con un ángulo ϕ . La situación está esquematizada en la figura II.1.

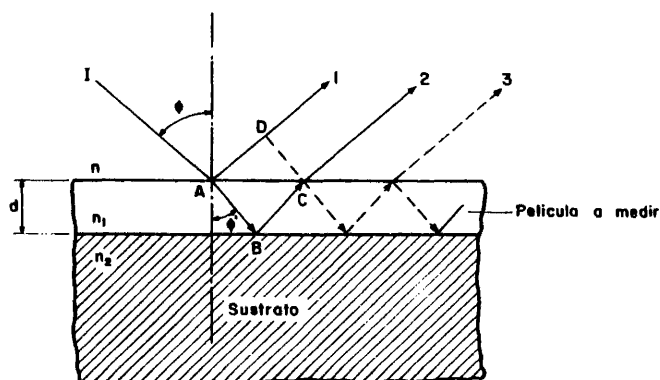


Fig. II.1. Reflexión y refracción en la interfase sustrato-película.

La película tiene un índice de refracción $n_1 = \sqrt{\mu_1 \epsilon_1}$. Al llegar el haz a la película, parte se refleja (1) y parte se

transmite con un ángulo ϕ' , que por la ley de Snell vale

$$n \sin \phi = n_1 \sin \phi'$$

(n = índice de refracción del medio en que se propaga el haz, $n_{\text{aire}} = 1$).

Este haz transmitido se refleja en el sustrato y parte de él emerge como (2) tras sufrir un cambio en la dirección, correspondiente al paso del medio de índice n_1 , al de índice n . El proceso se repite de forma cada vez más atenuada originando (3), (4), etc....

En el punto C la diferencia δ del camino óptico $n_1 (AB+BC)$ y nAD entre la fase del haz reflejado y del transmitido, que emerge en C será

$$\delta = n_1 (AB+BC) - AD = 2 n_1 d \cos \phi'$$

El haz reflejado sufre un cambio de fase de π radianes o un cambio equivalente de camino óptico de $\lambda/2$ debido a que la película es más densa (ópticamente) que el aire. Se supone que λ es tal que $n_1 > n_2$ y que el coeficiente de extinción del sustrato es despreciable, de forma que la reflexión en el sustrato no supone ningún cambio de fase. Para una longitud de onda λ_0 , a la que esto sea cierto, δ será $\lambda_0/2 = 2n_1 d \cos \phi'$ y se origina una interferencia destructiva en el haz de salida (compuesto por (1), (2), (3), ...). A esta λ_0 la fase del rayo reflejado es avanzada $\lambda_0/2$ y la del rayo que atraviesa la película es retrasada $\lambda_0/2$. La franja de orden cero ocurre a λ_0 , la de primer orden ocurre para $\delta = \lambda_1 + (\lambda_1/2)$ y la de orden m se dará para

$$\delta = (m + \frac{1}{2}) \lambda_m$$

y de aquí el espesor d se calcula como

$$d = \frac{(m + 1/2) \lambda_m}{2n_1 \cos \phi'}$$

En la práctica se registra el espectro de reflexión variando λ y se consideran dos máximos en las interferencias distintos, uno de orden m y otro $m+x$ (x es el número de máximos entre los dos seleccionados).

$$\delta_m = (m + \frac{1}{2}) \lambda_m$$

$$\delta_{m+x} = (m+x+\frac{1}{2}) \lambda_{m+x} = (m+\frac{1}{2}) \lambda_{m+x} + x \lambda_{m+x}$$

La diferencia será

$$O = (m+\frac{1}{2}) (\lambda_m - \lambda_{m+x}) - x \lambda_{m+x}$$

De donde se obtiene $(m+\frac{1}{2})$ y sustituyendo queda

$$d = \frac{x \lambda_{m+x}}{\lambda_m - \lambda_{m+x}} \frac{\lambda_m}{2n \cos \phi'}$$

Este método necesita el conocimiento previo del índice de refracción de la película n_1 .

En nuestro trabajo lo hemos utilizado únicamente para poner a punto el elipsómetro.

II.1.3. Elipsometría

La elipsometría es la medida del efecto de la reflexión en el estado de polarización de la luz. La reflexión sobre una superficie de un haz de luz linealmente polarizado, produce otro haz de luz elípticamente polarizado, esto es, una luz en la que los componentes del vector de campo eléctrico no están en fase. Este desfase depende entre otros factores de las constantes ópticas de la superficie de reflexión. La elipsometría es por ello un método muy sensible para la obtención del índice de refracción (n) y el espesor (d).

Para ello se hace incidir sobre la muestra $\text{SiO}_2\text{-Si}$ un haz de luz monocromática polarizada linealmente mediante un polarizador. La luz reflejada por la muestra está elípticamente polarizada y se hace pasar por otro polarizador llamado analizador. Variando los acimuts respectivos del polarizador y analizador hasta encontrar la extinción de la luz a la salida del analizador, se obtienen los ángulos Δ y Ψ que se definen respectivamente como el cambio en fase y el arco tangente del factor de cambio del cociente de amplitudes de las dos componentes del vector de campo eléctrico. Estas dos componentes se toman una en el plano definido por el haz incidente y el reflejado (p) y la otra en un plano normal al anterior y que contiene al haz (s), (58).

$$\Delta = (\beta_p - \beta_s)_{\text{reflejada}} - (\beta_p - \beta_s)_{\text{incidente}}; \beta = \text{Fase}$$

$$\Psi = \arctg \left[\frac{(E_s/E_p)_{\text{incidente}}}{(E_s/E_p)_{\text{reflejada}}} \right]; E = \text{Amplitud}$$

(II.1)

Los ángulos Δ y Ψ están directamente relacionados con el índice de refracción, n , y el espesor, d , (59):

$$\operatorname{tg} \psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{r_{1p} + r_{2p}e^{-2i\delta}}{1 + r_{1p}r_{2p}e^{-2i\delta}} \cdot \frac{1 + r_{1s}r_{2s}e^{-2i\delta}}{r_{1s} + r_{2s}e^{-2i\delta}} \quad (\text{II.2})$$

$$\delta = \frac{360}{\lambda} d (n^2 - \sin^2 \phi)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.3})$$

siendo λ la longitud de onda de la luz incidente, ϕ el ángulo de incidencia y r_{1p} , r_{1s} , r_{2p} , r_{2s} los coeficientes de Fresnel para las dos componentes de la reflexión en la interfase aire-SiO₂ y SiO₂-Si.

De la medida de Δ y Ψ se puede por tanto obtener, de forma no destructiva, el espesor e índice de refracción de capas de SiO₂ sobre silicio.

El estudio de la cinética de oxidación y desarrollo del modelo de crecimiento se ha apoyado en la medida de espesores de óxidos realizados en distintas condiciones. Por ello, uno de los objetivos experimentales de este trabajo ha sido diseñar y construir un elipsómetro automático para la medida del espesor de nuestras muestras de SiO₂, de forma no destructiva.

La figura II.2 muestra, para varios valores de n , la dependencia de Δ y Ψ con d según la ecuación anterior.

II.1.3.1. Elipsómetro automático

Como se practica comunmente, la elipsometría es una medida tediosa y lenta, y la habilidad que necesita el operador para conseguir la precisión útil en esta técnica, raya casi en la categoría de un arte. Hoy día, y de manera especial en los medios -

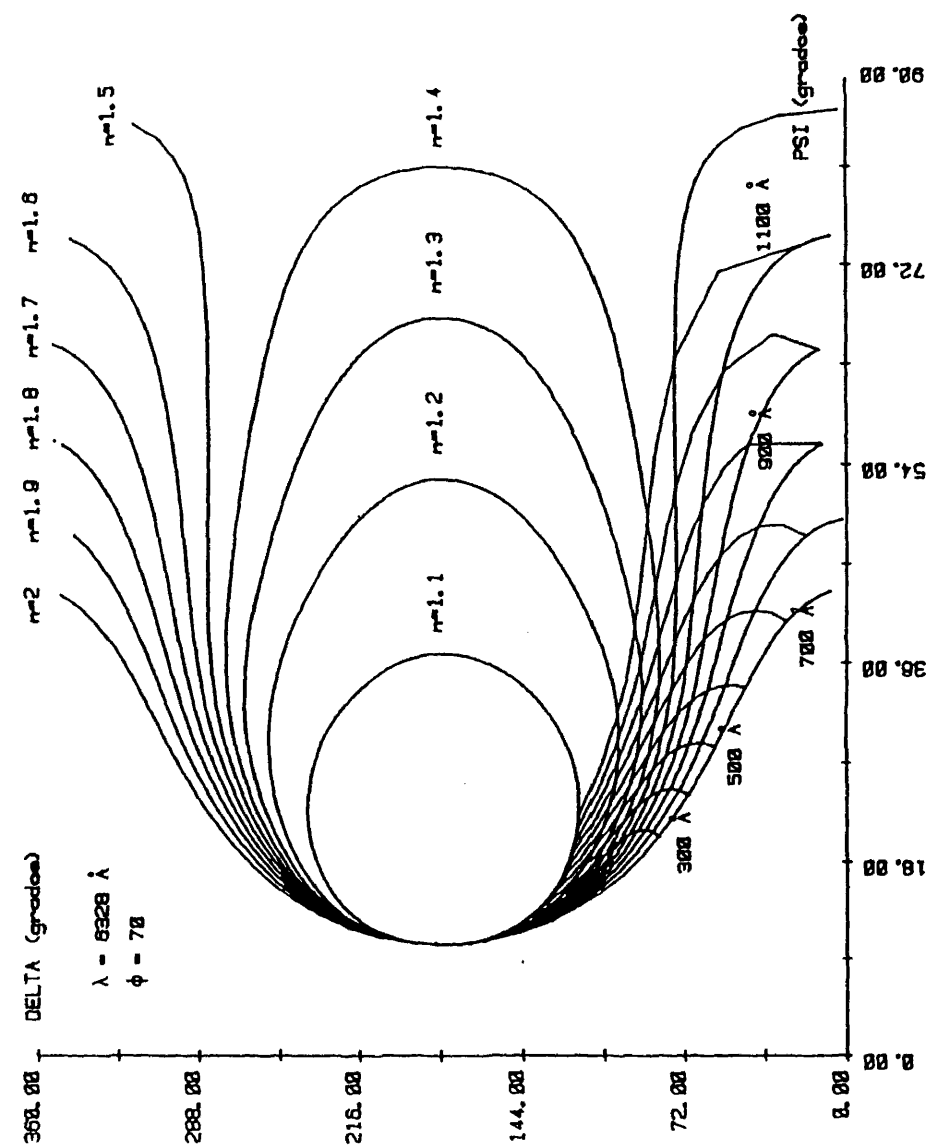


Fig. 11.2. Nomograma Δ y Ψ en función de n y d para el elipsómetro construido

industriales, el valor de una medida disminuye rápidamente con el tiempo que se requiere para tener el resultado final, en este caso, el espesor de la película deseada. La recíproca es válida y de ahí la importancia de la rapidez de la medida en elipsometría por medio de la automatización. Esta, además, elimina la influencia de la destreza o maña del operador en la medida y los factores subjetivos que lleva consigo.

La automatización de la elipsometría se ha llevado a cabo por varios autores y en diversos grados. La mayoría de las técnicas de automatización emplean la aproximación elipsométrica convencional basada en la obtención de un nulo en la intensidad de luz detectada, usando en algunos casos polarizadores movidos por motores paso a paso o células de Faraday para analizar la luz polarizada. La ventaja principal de estas técnicas es la enorme disminución del tiempo de medida.

El elipsómetro automático que hemos diseñado y construído se basa en el principio del analizador rotatorio.

II.1.3.1.1. Estructura del elipsómetro automático

El elipsómetro automático definido y construído puede considerarse como un sistema formado por tres partes. La primera, que es básicamente óptica y mecánica difiere poco de un elipsómetro convencional. La segunda parte está constituida por el "hardware" de automatización compuesto de un analizador rotatorio, un detector de intensidad luminosa (Fotomultiplicador) y un digitalizador de esa intensidad, constituido en este caso por un voltímetro digital.

La tercera parte, la constituye el "software" que, implementado como un conjunto de programas residentes en una calculadora se encarga de secuenciar las diversas operaciones automáti-

cas que constituyen la medida, controlar el giro del analizador, recibir la información del fotomultiplicador y procesar ambos para obtener la curva de intensidad en función del acimut. De esta curva extrae los parámetros que caracterizan el estado de polarización de la luz reflejada de la muestra, y de ellos los parámetros ópticos de la lámina: espesor e índice de refracción.

La figura II.3 muestra el esquema del elipsómetro con sus componentes y los aparatos de control y medida asociados.

A continuación se describe cada una de las partes y componentes.

Bancada

La bancada o soporte del elipsómetro consiste en un plano de hierro fundido y rectificado en el que se asientan dos planos inclinados que soportan la óptica del rayo incidente y del reflejado respectivamente. Entre los dos planos existe una plataforma de altura regulable donde se coloca la muestra. Esta plataforma está montada en un sistema cardan que permite, mediante dos grados de libertad, corregir las desviaciones en la planeidad de la muestra, de forma que ésta sea siempre normal al plano de incidencia (formado por los rayos incidente y reflejado) y de esta forma el rayo reflejado atraviese limpiamente el diafragma de ≈ 1 mm de sección colocado en el brazo correspondiente al rayo reflejado.

Los dos planos que soportan la óptica de incidencia y de reflexión tienen dos posiciones fijas: formando un ángulo de 70° con la normal (posición habitual de medida) y formando un ángulo de 90° con la normal (incidencia directa).

Fuente de luz (Láser)

La fuente de luz monocromática está constituida por un

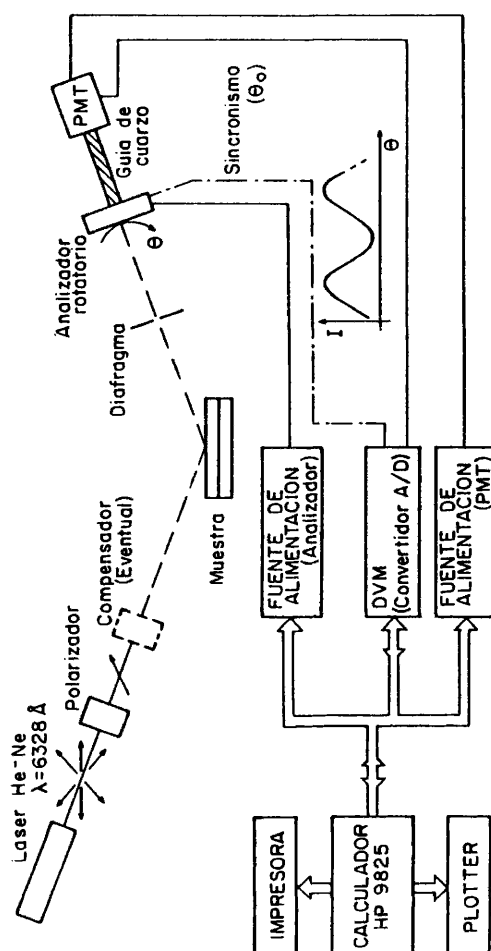


Fig. II.3. Esquema de funcionamiento del elipsómetro automático construido.

láser SPECTRA PHYSICS de $\text{He} - \text{Ne}$ ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) de 1 mW de potencia, que emite luz polarizada.

Se utiliza un láser polarizado para eliminar las variaciones de intensidad en el haz procedentes de la conmutación entre los modos de polarización.

Optica de polarización

Aunque la luz del láser es polarizada, el primer elemento óptico que se encuentra en su camino es un polarizador de acimut variable, para poder cambiar de forma cómoda el plano de polarización de la luz (en efecto, esto mismo se podría hacer girando el láser, pero resulta incómodo y poco preciso).

Tanto este polarizador como el que hace las funciones de analizador, montado en el brazo de salida, son de tipo Glan-Thompson de la firma Karl Lambrecht Company (ref. GT3E8). Estos polarizadores, que tienen un factor de atenuación entre la posición de máxima y mínima transmisión del orden de 10^{-6} , desvían el rayo - que los atraviesa un ángulo menor que un minuto, cantidad compatible con el elipsómetro diseñado. Otros polarizadores de características no tan rigurosas han originado problemas a la hora de - ajustar la óptica del elipsómetro.

Tras el primer polarizador se encuentra una lámina cuarto de onda de mica, cuya función es desfazar las componentes p y s del rayo incidente en una cantidad fija ($\lambda/4$). La lámina (para 6328 \AA) es Jovin-Yvon y está montada en un soporte que permite - girarla (cambiar el acimut) de forma manual con una precisión de un minuto. Este soporte, se puede desmontar fácilmente para trabajar sin compensador (determinación, de espesores mayores de 200 \AA) o con él (determinación de espesores menores de 200 \AA).

Los dos polarizadores están también montados en soportes

giratorios, tipo UR-80MC Micro control. Ambos tienen un codificador electrónico incorporado con visualización digital del acimut. De esta forma se puede posicionar cada polarizador con una precisión de la centésima de grado. El soporte del polarizador es giratorio manualmente mientras que el del analizador tiene incorporado un motor de corriente continua (5 a 24 V) que permite la rotación del elemento analizador a una velocidad constante de hasta 2.3 r.p.m.

A este analizador giratorio se le ha dotado de un interruptor de fin de carrera que se acciona una vez por rotación y siempre en el mismo acimut.

Este contacto permite disparar el conversor A/D del voltímetro digital encargado de obtener los valores de la intensidad de la luz leídos por el fotomultiplicador.

Orientación del rayo reflejado

El haz incidente, convenientemente polarizado, llega a la muestra y se refleja pasando entonces por el analizador. Para que esto sea así, la muestra se coloca sobre un soporte regulable en altura. A su vez, este soporte está colocado en una plataforma que puede girar (algunos grados) alrededor de un eje contenido en el plano de incidencia y de otro perpendicular a él. Estos dos grados de libertad permiten compensar las diferencias de espesor y/o planeidad de las muestras. Esto se hace moviendo la plataforma manualmente mediante cuñas, de forma que el haz reflejado pase por un pequeño orificio o diafragma de $\varnothing \approx 1$ mm aprox. que marca el eje óptico del brazo de reflexión. A continuación de éste diafragma viene el analizador rotatorio descrito.

Detección

La luz que sale del analizador es conducida al detector, un fotomultiplicador (PMT) RCA - IP21, mediante una barra maciza de cuarzo ($\phi \approx 6$ mm) que actúa a modo de fibra óptica. Esto se hace para despolarizar la luz antes de llegar al PMT y minimizar los efectos de sensibilidad del fotocátodo respecto al ángulo de polarización. Al terminar la "fibra óptica" la luz debe atravesar todavía un filtro rojo (que atenúa la luz ambiente y evita su detección por el PMT) y un filtro atenuador constituido por una capa de 300 \AA de Al sobre Pyrex, para disminuir la intensidad media de la luz que llega al PMT.

La corriente de ánodo del PMT se hace pasar por una resistencia de $1 \text{ M}\Omega$ y lo que se mide realmente es la caída de tensión en ella.

Para ello, la resistencia (que está físicamente al lado del potenciómetro de regulación de ganancia) está conectada mediante cable triaxial a un voltímetro digital HP3455A programable mediante el bus HP-IB. Este voltímetro tiene una entrada para un "trigger" externo que en este caso es el interruptor de fin de carrera montado en el analizador.

El efecto de este montaje es el siguiente: Mediante el bus HP-IB, que traduce las órdenes de un programa, se programa el voltímetro para que espere un impulso en su entrada "trigger exterior". La orden siguiente del programa, que espera hasta la llegada del impulso es la de programar el convertidor A/D del voltímetro de modo que el "trigger" sea interno. Así, al pasar el analizador por la posición de disparo del interruptor, el voltímetro hace una medida e inmediatamente sigue haciendo otras a intervalos de 50 ms. Con ello se consigue que la primera medida corresponda a un acimut conocido y las n sucesivas siguientes correspondan a acimuts desconocidos pero distantes de la primera

$n\Delta\theta$, siendo $\Delta\theta$ una cantidad constante que depende de la velocidad de rotación y de medida del voltímetro.

La figura II-4 muestra el aspecto del elipsómetro construido y el detalle del analizador.

II.1.3.1.2. Principio de funcionamiento

El funcionamiento del elipsómetro, en cuanto a los fenómenos físicos que se dan en él, es análogo al de un elipsómetro normal. Por ello lo que se trata es de determinar el grado de polarización de la luz reflejada por la muestra y compararlo con el grado de polarización de la luz incidente para así obtener la información (espesor e índice de refracción) de la muestra.

La polarización de la luz incidente y reflejada por la muestra, se puede representar de diversas formas: parámetros de Stokes, elipticidad y acimut de la elipse, etc.... En este caso empleamos los ángulos Δ y Ψ definidos anteriormente. Usaremos también el parámetro complejo ρ definido como

$$\rho = \operatorname{tg}(\Psi) \cdot e^{i\Delta}$$

La luz que emerge del analizador y es detectada por el PMT tiene una intensidad que varía con el acimut. La figura II-5 muestra la forma de esta intensidad en función del acimut.

La curva $I(\theta)$ obtenida por el PMT contiene la información sobre el estado de polarización de la luz.

En efecto, la curva $I(\theta)$ es de la forma

$$I(\theta) = I + B \cos(2\theta) + C \sin(2\theta) \quad (II.4)$$

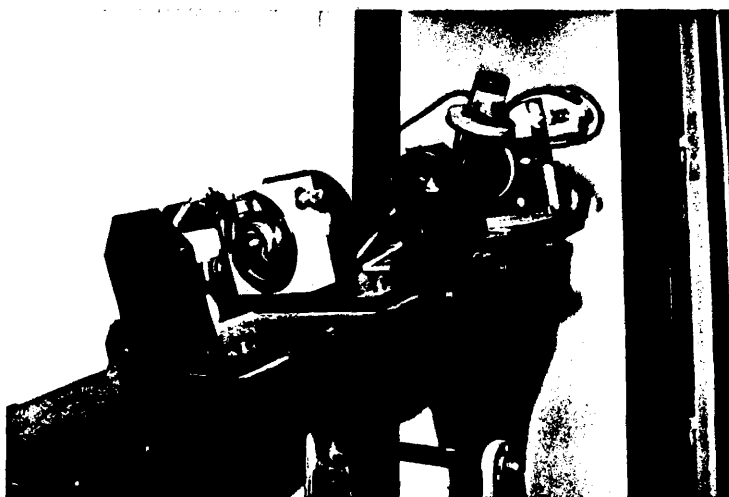
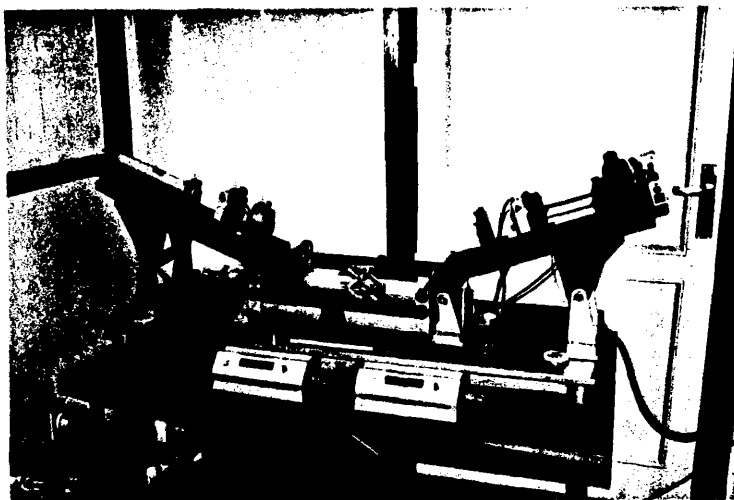


Fig. II.4. Aspecto del elipsómetro automático y vista parcial del brazo de reflexión con detalle del analizador rotatorio y fotomultiplicador.

y los coeficientes B y C están relacionados con Δ y Ψ a través de las expresiones siguientes

$$B = -\cos(\Psi) \quad (II.5)$$

$$C = \sin(2\Psi) \cos(\Delta) \quad (II.6)$$

Por ello el análisis de Fourier de la curva experimental $I(\theta)$ permite determinar Ψ y Δ con una única indeterminación en Δ debido a que $\cos(\Delta) = \cos(360 - \Delta)$.

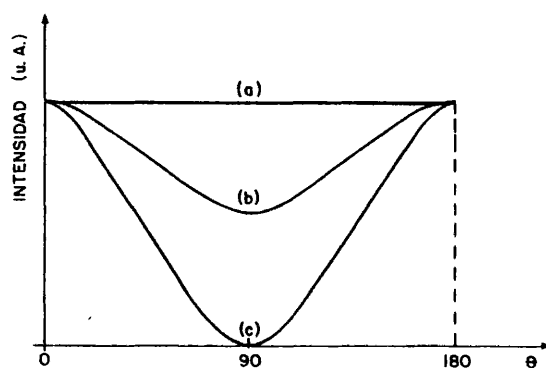


Fig. II.5. Intensidad luminosa en función del acimut del analizador para luz sin polarizar (a), luz elípticamente polarizada (b), luz linealmente polarizada (c).

En realidad estos ángulos Δ y Ψ que estamos mencionando son ángulos medidos en el rayo reflejado y deberían estar afectados de un subíndice m para expresarlo, o de un subíndice r para indicar que se refiere al haz reflejado.

Los ángulos Δ y Ψ relacionados con los parámetros ópticos de la muestra n y d corresponden al coeficiente ρ_r/ρ_i , o sea

$$\rho = \operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} = \frac{\rho_r}{\rho_i} = \frac{\operatorname{tg} \Psi_r e^{i\Delta_r}}{\operatorname{tg} \Psi_i e^{i\Delta_i}} \quad (\text{II.7})$$

Por ello no basta con medir $I(\theta)$ y extraer Ψ_r , Δ_r (también llamados Ψ_a y Δ_a por corresponder al analizador), sino que es preciso conocer Ψ_i y Δ_i que definen el estado de polarización de la luz incidente. Esta polarización está definida por el acimut del polarizador y del compensador si existe.

En el que llamamos modo NORMAL de operación, el compensador no existe y el polarizador está a 45° (Se entiende siempre, que la referencia es el plano de incidencia formado por los rayos incidentes y reflejado y el sentido positivo es el de las agujas del reloj según se mira "contra" el rayo). En estas condiciones la amplitud de las componentes E_x y E_y del campo eléctrico será igual y ambas estarán en fase. Entonces y dado que Ψ_i es el arco tangente del cociente de amplitudes y Δ_i mide la diferencia de fases en una luz polarizada, tendremos: $\Psi_i = 45^\circ$, $\Delta_i = 0$, con lo que $\rho_i = 1$, y por ello

$$\rho = \rho_r \Rightarrow \begin{cases} \Delta = \Delta_r \\ \Psi = \Psi_r \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

Este modo de operación es el más adecuado para el elipsómetro automático ya que los parámetros Δ_a y Ψ_a extraídos de los coeficientes de Fourier B y C son directamente los Δ y Ψ buscados. La figura II.6 muestra la curva de variación de los parámetros B y C con el espesor de la película de SiO_2 sobre la muestra, para un índice de refracción de 1.45. En la misma figura se han representado las curvas de Δ constante (semielip-

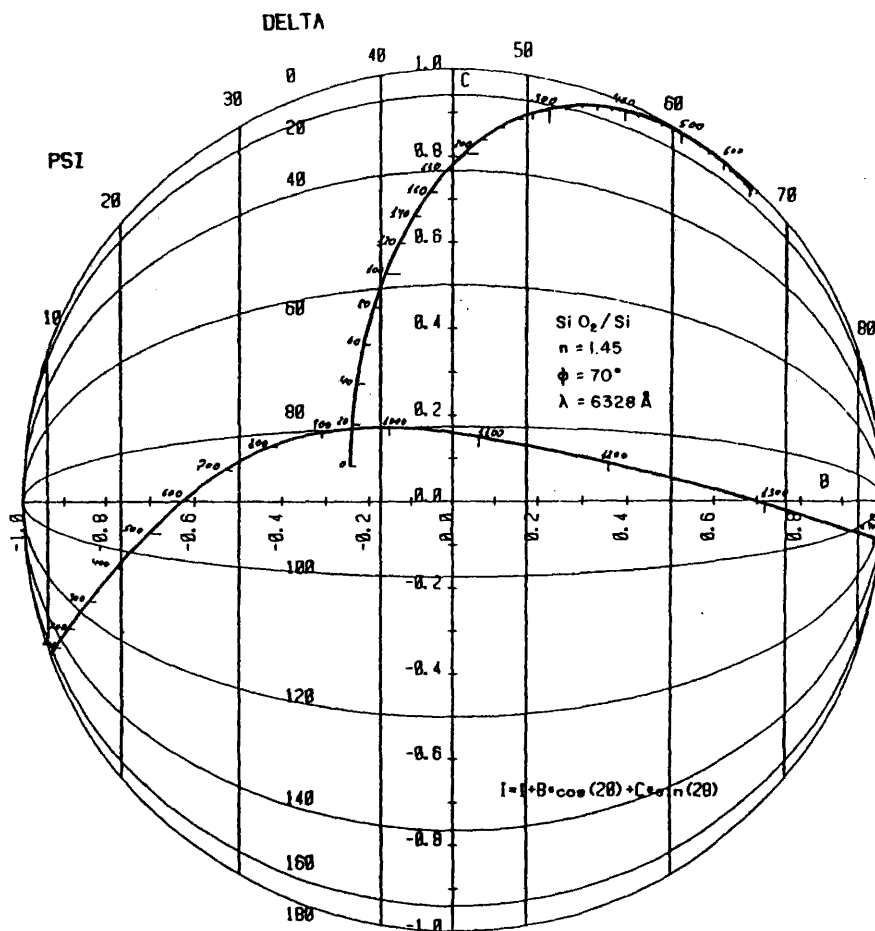


Fig. II.6. Valor de los coeficientes de Fourier A y B en función de n y d (por consiguiente de Δ y Ψ) en el modo de medida normal y de pequeños espesores (compensador a 90°).

ses) y de Ψ constante (rectas verticales). Se puede ver la poca sensibilidad de B y C para espesores pequeños (0 - 200 Å). Esto hace que en este rango sea necesario utilizar otra configuración del elipsómetro para una mayor sensibilidad en la medida: el modo de PEQUEÑOS ESPESORES.

En el modo de pequeños espesores, el compensador se inserta (tras el polarizador) con el eje rápido a 90° , y el polarizador se coloca en 12° . El efecto de este par de valores es hacer que la luz reflejada por una muestra de Si sin SiO_2 sea circularmente polarizada cambiando a linealmente polarizada al crecer de forma gradual el espesor de SiO_2 .

El comportamiento óptico del compensador se caracteriza por el cociente complejo de sus coeficientes de transmisión de los ejes rápido y lento:

$$\frac{T(\text{eje lento})}{T(\text{eje rápido})} = \text{tg } \Psi_c e^{-i\Delta_c}$$

Con ello la luz incidente está caracterizada por una polarización

$$\rho_i = \cotg(12^\circ) \text{tg } \Psi_c e^{-i\Delta_c}$$

Con lo que Δ y Ψ valdrán

$$\text{tg } \Psi e^{i\Delta} = \frac{\rho_r}{\rho_i} = \frac{\text{tg } \Psi_a e^{i\Delta_a}}{\cotg(12^\circ) \text{tg } \Psi_c e^{-i\Delta_c}}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \text{tg } (\Psi) = \text{tg } (\Psi_a) \text{tg } (12^\circ) \cotg (\Psi_c) & (\text{II.9}) \\ \Delta = \Delta_a + \Delta_c & (\text{II.10}) \end{cases}$$

Aunque en un compensador ideal $\psi_c = 45^\circ$ y $\Delta_c = 90^\circ$, esto en la práctica dista de ser cierto debido a las imperfecciones del compensador, siendo normal encontrar una diferencia de 2 ó 3 grados respecto a estos valores teóricos. Por ello conviene medir los parámetros Δ_c y ψ_c del compensador en la etapa de calibrado.

II.1.3.1.3. Adquisición de medidas y tratamiento

En el apartado II.1.3.1.1, hemos presentado la estructura del elipsómetro y aunque de forma somera se ha hecho referencia al órgano central de control para la adquisición y tratamiento de la curva $I(\theta)$: una calculadora HP9825A. Esta calculadora pilota un voltímetro digital que mide la tensión de salida del PMT, tensión que es proporcional a la intensidad de la iluminación.

El problema principal relacionado con la adquisición de medidas en este elipsómetro es, como también se ha esbozado en el mencionado apartado, la obtención (y memorización en el calculador) de la curva $I(\theta)$ entendida como un conjunto de pares (I_i, θ_i) sucesivos.

De lo que se dispone es de una sucesión de valores I_i correspondientes a una sucesión de valores de θ_i que partiendo de $\theta = 0$ son desconocidos en valor, pero de los que se puede afirmar que están separados por una cantidad $\delta\theta$ constante para toda la sucesión (debido a la uniformidad de la rotación del analizador y a la velocidad constante de medida por parte del conversor A/D del voltímetro digital).

Debido a la velocidad de rotación impuesta por la alimentación del motor eléctrico (18 - 20 V) se puede afirmar que la tabla de valores I_i sucesivos, en número de 800, adquiridos du-

rante un tiempo del orden de 25 segundos representa la curva $I(\theta)$ desde θ a θ_F ligeramente superior a 360° .

El valor de I correspondiente a 360° ha de ser idéntico al de $I(\theta = 0)$. Por ello se examinan los doscientos últimos puntos del conjunto $\{I_i\}$ detectándose I_j tal que

$$I_{j-1} < I(\theta = 0) < I_j$$

Se linealiza la curva entre I_{j-1} e I_j y se puede calcular θ_{j-1} imponiendo la condición de

$$I(\theta = 360^\circ) \equiv I(\theta = 0)$$

a la recta que pasa por I_{j-1} e I_j .

De aquí se puede obtener $\delta\theta$ y por tanto la curva buscada.

$$I(\theta) = A + B \cos(2\theta) + C \sin(2\theta) \quad (\text{II.11})$$

Los coeficientes A , B y C de esta expresión se obtienen de la sucesión de valores $I_i(\theta_i)$ como

$$B = \frac{2}{m} \sum_{i=1}^m I_i \cos(2\theta_i) \quad (\text{II.12})$$

$$C = \frac{2}{m} \sum_{i=1}^m I_i \sin(2\theta_i) \quad (\text{II.13})$$

con θ_i ($i = 1, 2, 3, \dots, m$) correspondiente a acimuts de 0 a 180° .

A partir de estos valores se pueden calcular los parámetros de polarización Δ_a y Ψ_a de la luz que sale del analizador

$$\frac{B}{A} = -\cos(\psi_a) \Rightarrow \psi_a = \arccos(-B/A) \quad (II.14)$$

$$\frac{C}{A} = \sin(2\psi_a) \cdot \cos(\Delta_a) \Rightarrow \Delta_a = \arccos\left(\frac{C}{A} \frac{1}{\sin(2\psi_a)}\right) \quad (II.15)$$

Estos parámetros, o los corregidos mediante las fórmulas expuestas en II.1.3.1.2, en el caso de usar compensador, permiten obtener los parámetros n y d de la capa de óxido de la muestra.

Hemos simulado en ordenador (60) este método de adquisición y tratamiento de la curva $I(\theta)$ para estudiar el error en la determinación del espesor en función de éste, suponiendo la existencia de un ruido aleatorio en I de hasta el 1%, obteniendo las curvas de la figura II.7 que permiten asegurar una precisión en d mejor que el 1%. Una vez construido el elipsómetro se han determi-

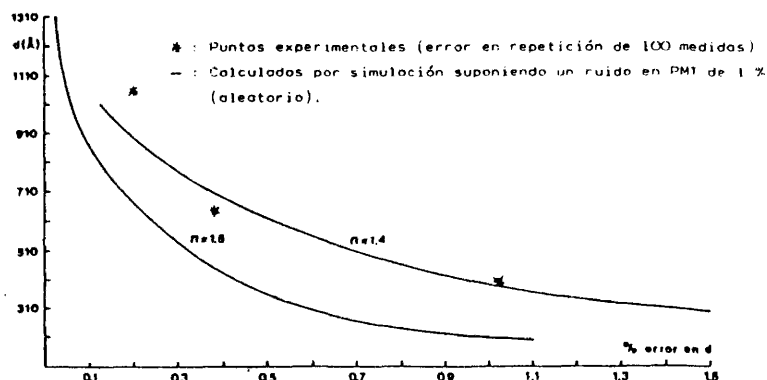


Fig. II.7. Error en d en función del espesor para dos índices de refracción.

nado experimentalmente (mediante 100 medidas para cada muestra) algunos valores de esta curva, que se representan en la misma figura, permitiendo constatar su grado de fiabilidad y por tanto la calidad del método de obtención de Δ y Ψ (y de n y d) desarrollado (97).

II.1.3.1.4. Obtención de n y d

Conocidos Δ y Ψ , existe un par de valores n , d (de la película problema) que satisfacen la ecuación general de la elipsometría (II.2).

Los coeficientes de Fresnel en esta ecuación tienen por expresión:

$$r_{1p} = \frac{-n_0 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_0}$$

$$r_{2p} = \frac{-n_1 \cos \phi_2 + n_2 \cos \phi_1}{n_1 \cos \phi_2 + n_2 \cos \phi_1}$$

$$r_{1s} = \frac{n_0 \cos \phi_0 - n_1 \cos \phi_1}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1}$$

$$r_{2s} = \frac{n_1 \cos \phi_1 - n_2 \cos \phi_2}{n_1 \cos \phi_1 + n_2 \cos \phi_2}$$

donde ϕ_0 es el ángulo de incidencia y n_0 , n_1 , n_2 , ϕ_1 y ϕ_2 son los índices y ángulos de refracción en los distintos medios según se ve en la figura II.8.

λ es la longitud de onda de la radiación incidente, y δ se expresa como

$$\delta = d \frac{360}{\lambda} (n_1^2 - \sin^2 \phi_0)^{\frac{1}{2}} \quad (II.16)$$

siendo d el espesor de la película.

Los índices de refracción pueden ser complejos denotando

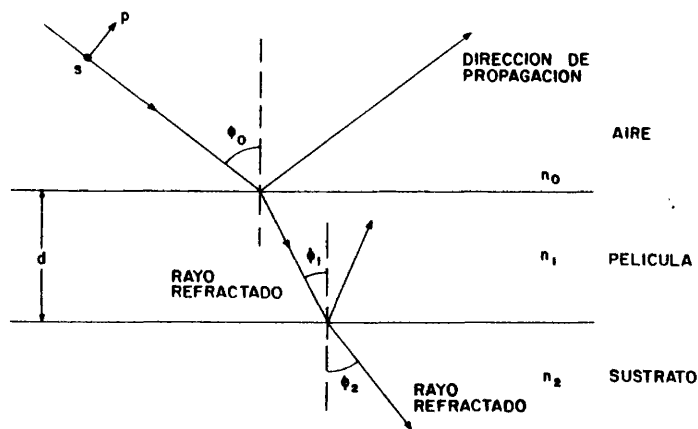


FIGURA II.8.

la existencia de absorción de radiación, con lo que los coeficientes de Fresnel son también complejos y el problema de resolver la ecuación de elipsometría para obtener n (o sea n_1) ó d tiene un cierto grado de dificultad. Esta dificultad es menor en los casos habitualmente manejados en Microelectrónica, en que el medio 0 es el aire ($n=1$) y el medio 1 es SiO_2 ó Si_3N_4 ($1 < n = \text{real} < 3$), quedando únicamente como valor complejo el del índice de refracción del Silicio (habitualmente $n_2 \approx 3.85 + 0.22 i$).

La resolución de la ecuación es diferente según se trate de obtener n y d conocidos Δ y Ψ ó de calcular Δ y Ψ dados n y d . Ambos casos están previstos en el software de tratamiento de las medidas implementando en el HP9825. El primer caso - parte de los valores Δ y Ψ obtenidos del tratamiento de la curva $I(\theta)$ y obtiene n y d de la película problema. En el segundo caso se dan valores de n y d para tabular u obtener las grá-

ficas de Δ y Ψ a n constante ó a d constante. Estas gráficas o tablas se pueden consultar, dada una medida Δ , Ψ para obtener una aproximación de d y n .

En el Apéndice I se presenta el detalle del cálculo desarrollado en estos programas.

Es bien conocido, (59), que los valores de Δ y Ψ se repiten cada $x \overset{0}{\text{Å}}$ de espesor con

$$x = \frac{\lambda}{2 (n_1^2 - \sin^2 \phi_o)}$$

Para la λ utilizada y siendo la película de SiO_2 ($n \simeq 1.45$), resulta $x = 2865.16 \overset{0}{\text{Å}}$. De aquí que sea necesario conocer previamente el orden de espesor (con un error de hasta $2865.16 \overset{0}{\text{Å}}$) que se espera medir.

II.2. CARACTERIZACION ELECTRICA DE LA INTERFASE

II.2.1. Medidas de Capacidad

II.2.1.1. Teoría de los métodos

Medidas en ALTA FRECUENCIA. Como se ha visto en el apartado I.3.3.3 - a, la capacidad debida a los estados de interfase es nula cuando la frecuencia de la señal es alta; sin embargo, - estos estados producen una traslación de la curva $C(V)$ a lo largo del eje de tensiones (52).

a) Terman (61), propone un método para determinar la carga de los estados de interfase, comparando la curva $C(V)$ en HF experimental con la teórica. ZAININGER y WARFIELD (62), han discutido detalladamente las limitaciones de ésta técnica. Lo más importante es que se necesita una diferenciación gráfica para determinar la distribución de estados, además de que la región de gap accesible está limitada por la condición de que el tiempo de carga de los estados de interfase sea mucho mayor que el período de la señal de medida.

b) GRAY y BROWN (63), proponen un método en el que se mide la variación de la tensión de banda plana en función de la temperatura para calcular la densidad de estados de la interfase cerca del borde de la banda de los portadores mayoritarios. También por esta técnica el margen del gap accesible es muy pequeño, estando limitado por la variación del nivel de Fermi con la temperatura.

Medidas en BAJA FRECUENCIA. Recordemos que para frecuencias suficientemente bajas, los estados de interfase están en -- equilibrio con la tensión aplicada, y la capacidad debida a ellos

es real.

a) El método de BERGLUND (64), permite determinar directamente el potencial de superficie del semiconductor en función de la tensión aplicada. La ec (I.45) puede escribirse

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{d\phi_s}{dQ_m} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{d\phi_s}{C dV_G} \quad (II.17)$$

de donde

$$\frac{d\phi_s}{dV_G} = C \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_{ox}} \right) \quad (II.18)$$

e integrando de V_1 a V_2

$$\phi_s(V_1) - \phi_s(V_2) = \int_{V_1}^{V_2} \left(1 - \frac{C}{C_{ox}} \right) dV_G \quad (II.19)$$

Por comparación entre la curva $C(V)$ experimental y la $C(V)$ teórica calculadas en BF, se determina la capacidad de los estados de la interfase $C_{ss}(\phi_s(V_G))$.

Este método es el único que permite calcular con suficiente precisión la densidad de estados de la interfase en todo el gap del silicio. Sin embargo, su aplicación es difícil cuando los tiempos de vida de los minoritarios son elevados (100 μ s), pues entonces el mecanismo de generación-recombinación es muy lento y hay que usar frecuencias inferiores a 1 Hz para tener medidas exactas a baja frecuencia.

b) La medida $C(V)$ a BF se obtiene más fácil y cómodamente mediante la técnica QUASI - ESTATICA. Este método, usado independientemente por KHUN (65) y KERR (66), utiliza el hecho

de que la corriente de carga (o descarga) de un condensador, alimentado por una rampa lineal de tensión, es proporcional a la capacidad

$$i(t) = C(V) \frac{dV}{dt} \quad (II.20)$$

La rampa de tensión debe ser lo suficientemente lineal para que tanto la capa de inversión como los estados de interfase estén en equilibrio.

II.2.1.2. Montaje y puesta a punto de la medida.

En la figura II.9 se presenta el esquema del montaje experimental que se ha realizado y que permite automatizar la adquisición de la curva $C(V)$ en alta y baja frecuencia y almacenar y/o explotar los resultados para obtener los parámetros de la estructura MOS (67).

El sistema está constituido por una célula de medida, un conjunto de aparatos de medida y/o de excitación y un miniordenador que controla el proceso de medida. La célula de medida sobre la que se sujeta la muestra MOS por aspiración, está eléctricamente aislada de su soporte por una oblea de 250μ de espesor de zafiro (Al_2O_3). El soporte tiene una resistencia de calentamiento que, regulada por un controlador de temperatura de diseño propio, es puesto en marcha por el miniordenador. Mientras la muestra está a temperatura superior a la ambiente, un flujo de N_2 , Ar o He baña la célula. El enfriamiento rápido de la muestra se consigue haciendo circular agua de un circuito cerrado, por el interior del soporte.

Este montaje permite someter la muestra a ciclos temperatura-tensión-tiempo (stress térmico) y a partir de la variación de V_{FB} , determinar la carga móvil del óxido. La célula está den-

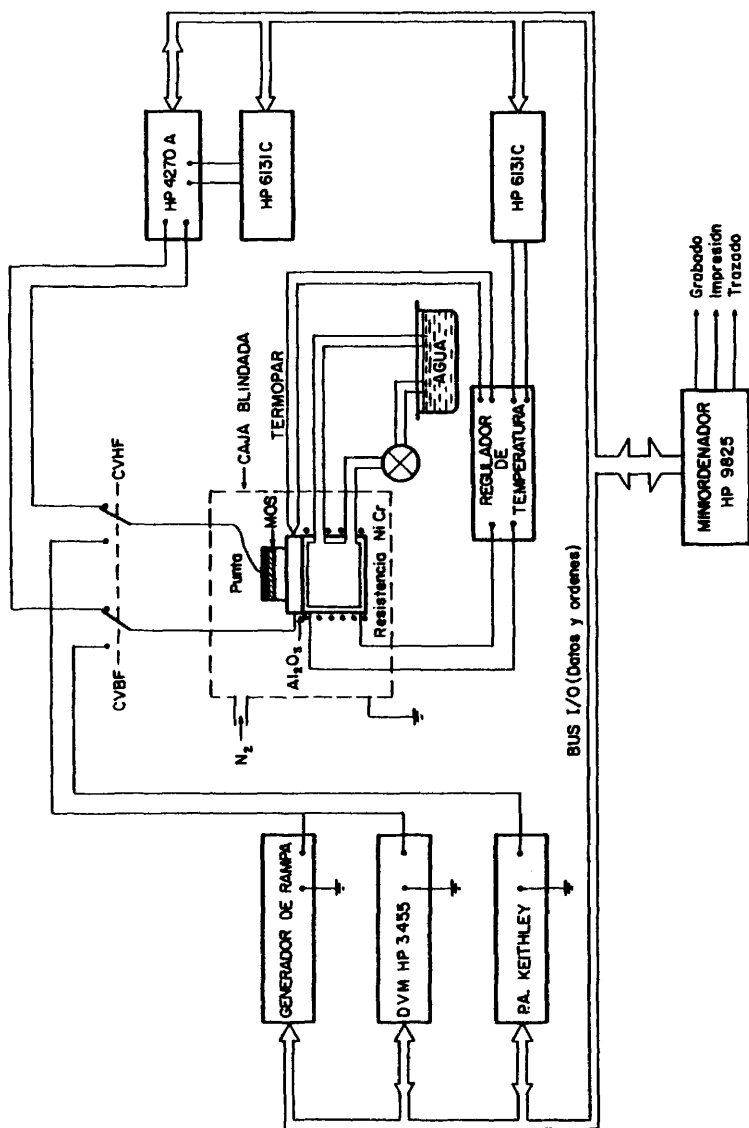


Fig. II.9. Montaje experimental para la medida automática de C(V)

tro de una caja blindada para evitar ruidos y realizar la medida en oscuridad.

A) Para las medidas $C(V)$ en alta frecuencia, (10 KHz, 100 KHz, 1 MHz), la muestra se conecta a un capacitmetro digital HP4270A, a través del cual está polarizada por una fuente digital HP6131C. La fuente polariza la muestra a tensiones programadas por el miniordenador y, para cada tensión, éste interroga al capacitmetro sobre el valor de C , almacenando en memoria la lista $C(V)$ así adquirida.

B) Para las medidas $C(V)$ en baja frecuencia por el método quasi-estático, el electrodo metálico de la unión MOS se conecta a un generador de rampa de tensión, de construcción propia, que mandado por el miniordenador aplica una rampa desde V voltios a V' voltios, con una velocidad de 0.5 V/s. El otro extremo del MOS (el semiconductor) está conectado a tierra a través de un picoamperímetro digital Keithley 445. El miniordenador interroga durante el proceso de medida a éste picoamperímetro sobre el valor de la corriente de carga o descarga y a un voltímetro digital HP3455A, en paralelo con el generador de rampa, sobre el valor de la tensión instantánea aplicada a la estructura MOS.

Eventualmente se ha usado una mesa de puntas Electroglas que carece de calentamiento, que permite el paso en $X - Y$ según valores previamente fijados. La utilidad ha sido para medir en oblea las $C(V)$ en HF y extraer el espesor del óxido, dopage, - tensión de banda plana y densidad de carga en la interfase, en - todos los motivos de la oblea para hacer cartografías e histogramas que nos dan información acerca de la variación estadística de estos parámetros en una misma oblea, de oblea a oblea realizada en el mismo proceso y de oblea a oblea realizada en distinto proceso y/o tiempo.

II.2.1.3. Extracción de parámetros e interpretación de resultados

El tratamiento numérico de las curvas $C(V)$ para extraer los parámetros de la estructura MOS se lleva a cabo en el mini-ordenador HP9825A que controla el sistema mediante dos programas: uno dedicado a las medidas de alta frecuencia y otro a las del método quasi-estático.

A) El programa de $C(V)$ en HF, en su primera parte controla toda la medida y comienza la explotación localizando los valores C_{\max} y C_{\min} , de entre los C_i almacenados. Después, como se detalla en el Apéndice II obtiene los siguientes parámetros:

- espesor del óxido
- dopaje medio del sustrato
- tensión de banda plana
- densidad de carga de la interfase

Una vez realizados estos cálculos, los parámetros del MOS se pueden imprimir en la impresora y/o dibujar la curva $C(V)$ adquirida experimentalmente así como la $C(V)$ teórica si se desea.

El programa presenta además otros cálculos opcionales:

i) Obtiene la distribución en profundidad del perfil de concentración de impurezas $N(x)$ en la superficie. Este cálculo puede acompañarse opcionalmente de la corrección de KENNEDY y O'BRIEN (68) que da un perfil más exacto de mayoritarios.

ii) Graba en un fichero la curva $C(V)$ adquirida.

La figura II.10 muestra la salida del plotter correspondiente a la medida $C(V)$ en HF.

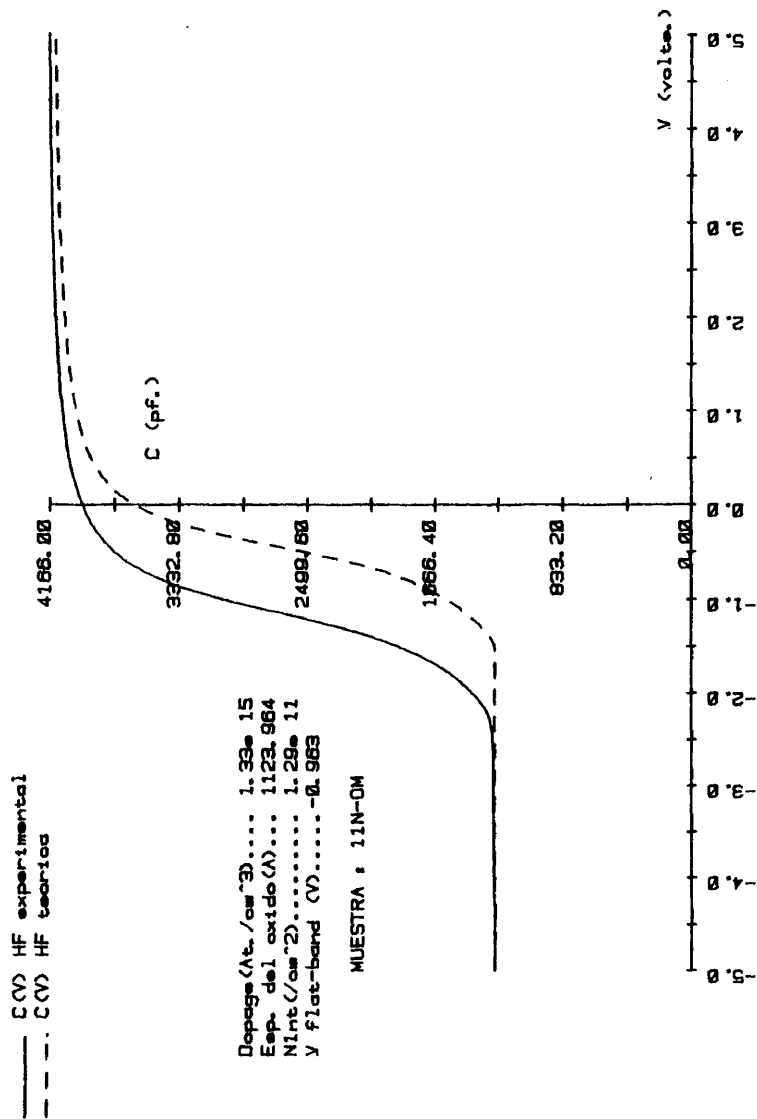


Fig. II.10. Curvas C(V) en alta frecuencia

B) El programa C(V) quasi-estático, calcula la densidad de estados de superficie teniendo en cuenta que su contribución a la capacidad medida, (65), es una capacidad real C_{ss} , que como se vió en I.3.3.3

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{sc} + C_{ss}} \quad (II.21)$$

De esta ecuación se deduce que

$$N_{ss}(\phi_s) = \frac{C_{ss}(\phi_s)}{q} = \frac{1}{q} \left[\frac{C}{1-C/C_{ox}} - C_{sc}(\phi_s) \right] \quad (II.22)$$

Para determinar la densidad de estados de superficie a partir de (II.22) es necesario obtener la relación entre el potencial de superficie ϕ_s y la tensión aplicada V_G . Esta relación se puede calcular, salvo una constante, a partir de la curva C(V) medida. En el Apéndice III se explica detalladamente el método.

La figura II.11 es una reproducción de la salida del plotter correspondiente a la medida C(V) en régimen quasi-estático.

Para que las medidas de la capacidad MOS sean significativas, hay que tener cuidado en la interpretación de los resultados experimentales. En este sentido hemos de hacer algunas consideraciones.

Debido a la combinación serie de C_{ox} y C_{sc} , hay una limitación en la medida C_{sc} , ya que la capacidad del óxido actúa como una "ventana" que sólo permite el examen de la capacidad del semiconductor cuando ésta sea $C_{sc}/C_{ox} < 10$.

Puesto que la densidad de carga de la interfase se cal-

Muestra..... 9N-CB-mot o
 Espesor (CVHF)..... 1.17e 03 (Å)
 Dopage (CVHF)..... 1.67e 15 at/cm³
 Temperatura..... 3.50e 01 C

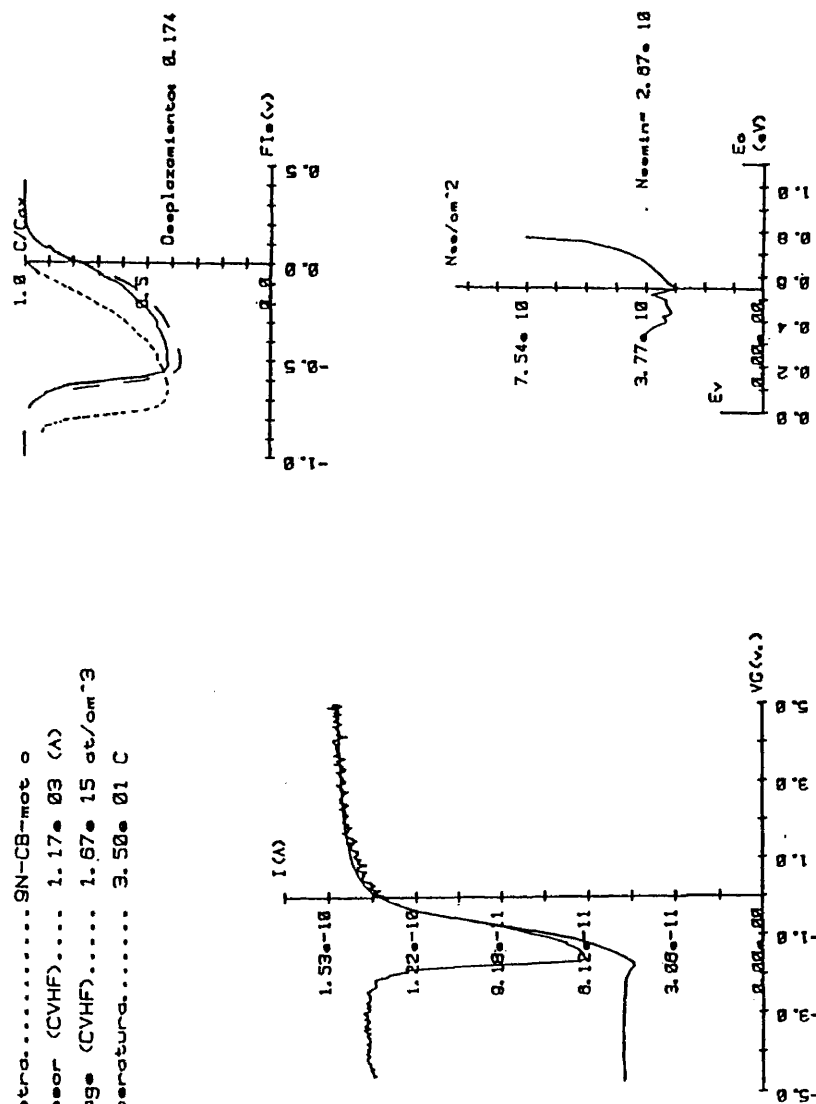


Fig. II.11. Curva C(V) en baja frecuencia (método quasi-estático)

cula a partir del desplazamiento en tensión que ésta produce sobre la curva $C(V)$, ($N_{int} = C_{ox} \cdot \Delta V$), hay que tener presente que el resultado es tanto más cierto cuanto más paralelas sean las curvas $C(V)$ teórica y experimental.

Si la curva experimental se "tumba" debido a la presencia de inhóogeneidades laterales de la carga móvil en la interfase, hay una dispersión en el valor de ΔV que limita la precisión de la medida. En esos casos la carga la hemos calculado a partir de un ΔV correspondiente a desplazamientos de una capacidad "media" (= capacidad media entre acumulación e inversión) y no de C_{FB} . Calculando la capacidad media de un conjunto de condensadores MOS en paralelo, con una distribución gaussiana de carga de valor medio cero y desviación estandar σ_q , se ha comprobado (69) que, esa capacidad "media" es independiente de σ_q .

Hemos observado que, en aquellas muestras en las que la carga de la interfase llega a hacerse negativa mediante tratamientos, la evolución de la curva $C(V)$ experimental en las proximidades del "cero" de carga, es como se indica en la figura II.12a.

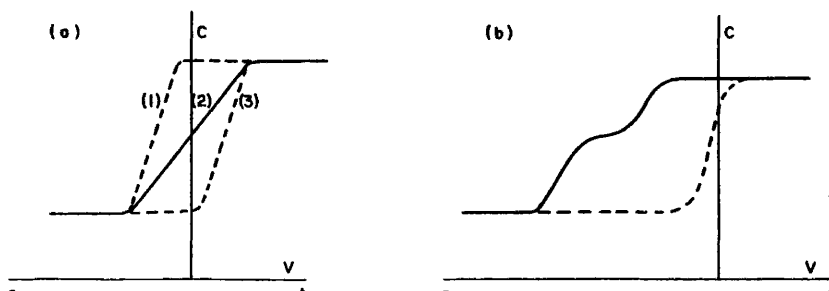


FIGURA II.12

En otras muestras la densidad de carga de la interfase ha distorsionado de tal manera la curva $C(V)$, (figura II.12b), que todo valor obtenido de ella, carece totalmente de sentido.

La técnica quasi-estática de medida, además de calcular los estados de superficie de una estructura MOS, proporciona un test para comprobar la presencia de no uniformidades en el óxido.

En efecto, la integral de $(1-C/C_{ox})$ calculada desde acumulación a fuerte inversión, puede, en algunos casos, dar valores mayores que los esperados para la curvatura de bandas conocida, e incluso mayores que el gap de energía. Puesto que, de acuerdo con la ec (II.19) esa integral es igual al margen sobre el que varía el potencial en la superficie del silicio, éste resultado implica que aquí no se puede aplicar la ecuación

$$\frac{d\phi_s}{dV_G} = 1 - \frac{C}{C_{ox}}$$

Por tanto, cualquier intento de deducir la densidad de los estados de superficie a partir de la curva C/C_{ox} en estos casos, dará resultados erróneos.

Las no uniformidades pueden proceder de una variación en la densidad del dopage del silicio, en el espesor del óxido, en la densidad de carga fija del óxido, en la densidad de estados de superficie, o en la distribución de la carga iónica, sobre el área de la estructura MOS.

En nuestro estudio es particularmente importante tener en cuenta la posible presencia de estas no uniformidades que conducirían a valores incorrectos de la densidad de estados de superficie, debido a que las áreas utilizadas han sido grandes - (4-17 mm²). Por eso, en todos los análisis de los estados de

superficie por el método quasi-estático, antes de hacerlo, y con los mismos datos, hemos hecho este test que asegure la validez - de los resultados obtenidos, valorando la máxima variación del potencial de superficie y la máxima curvatura de las bandas -- (que es $2\phi_F$) para esa muestra.

Hemos adoptado, como indicación de la densidad de estados de la interfase, el valor en el centro del gap, que suele ser el criterio generalmente usado. No obstante hacemos notar que la - densidad de estados en el centro puede no ser representativa de la densidad total de estados de la interfase.

Por otra parte, esta técnica de medida puede usarse con seguridad en el centro del gap prohibido, ya que la influencia de cualquier error experimental sobre la densidad de estados en esa región es siempre menor o igual que $10^{10}/\text{cm}^2.\text{eV}$, mientras que hacia los bordes de las bandas este error puede llegar a 10^{12} estados/ $\text{cm}^2.\text{eV}$. (70).

II.2.2. Medida de la conductancia

II.2.2.1. Teoría del método

La dificultad esencial de las técnicas capacitivas procede de que la capacidad de los estados de interfase se calcula a partir de la capacidad medida, que está formada por la c. del óxido, la c. de la capa depleta y la c. de los estados de interfase. Además, en la discusión de la capacidad MOS, no se tiene en cuenta los mecanismos de pérdidas. Todo esto hace, que el método de la conductancia, basado en el análisis de las pérdidas debidas exclusivamente a la captura y emisión de portadores por los estados de interfase, dé resultados más precisos y fiables.

En efecto, NICOLLIAN y GOETZBERGER (71) comprueban experimentalmente que las pérdidas en el óxido son despreciables (la conductancia, igual que la capacidad, es función del potencial de superficie), lo mismo que las pérdidas en la región de carga de espacio, a menos que la densidad de centros de recombinación en el silicio sea muy elevada. Esta doble comprobación - sugiere que el origen de la medida de la conductancia paralela equivalente se debe principalmente a un proceso de captura y emisión de portadores mayoritarios por los estados de interfase.

En la figura II.13a se muestra el circuito equivalente de un condensador MOS con un estado de interfase de nivel simple (versión simplificada del dado por Lehovec y Slobodskoy).

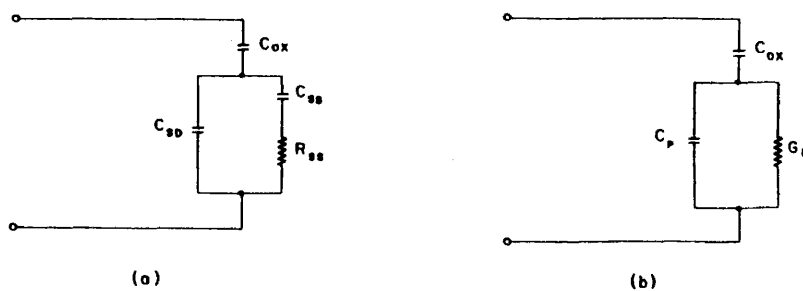


Fig. II.13. Circuito equivalente con un estado de interfase

El producto $C_{ss} \cdot R_{ss}$ se define como la constante de tiempo τ del estado de la interfase. La capacidad C_p y la conductancia G_p del circuito de la figura II.13b, equivalente al de la figura II.13a, son en función de la frecuencia:

$$C_p = C_{sd} + \frac{C_{ss}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (II.23)$$

$$G_p = \frac{C_{ss} \omega^2 \tau}{1 - \omega^2 \tau^2} \quad (II.24)$$

Mientras la ec. (II.23) describe la dispersión de la capacidad, y es la base del método de Terman, la ec. (II.24) que depende exclusivamente de la rama del estado de interfase del circuito equivalente, es la base del método de la conductancia. Del máximo de G_p/ω , que ocurre cuando $\omega\tau = 1$, se obtiene directamente τ . El valor máximo de G_p/ω es C_{ss}/τ .

Por tanto, la conductancia paralela equivalente corregida en C_{ox} , da C_{ss} y τ directamente de la conductancia medida.

Sin embargo, el circuito equivalente de la figura II.13 y su admitancia, deben corregirse debido a que

- en la interfase Si-SiO₂ hay un continuo de estados de interfase, que no es posible separar en niveles de energía.
- las pequeñas fluctuaciones del potencial de superficie, debidas a las cargas fijas del óxido y de los estados, producen fluctuaciones grandes en la cte. de tiempo τ .

La expresión de la conductancia paralela equivalente total, G_p/ω , teniendo en cuenta estas dos consideraciones, viene dada por, (71)

$$G_p/\omega = \frac{q N_{ss}}{2\sqrt{2} \pi \sigma_s^2} \cdot \frac{c_n N_D}{\omega} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-(u_s - \bar{u}_s)/2\sigma_s^2 \right] \cdot e^{u_s} \cdot \ln \left[1 + \frac{\omega^2}{(c_n N_D e^{u_s})^2} \right] du_s \quad (II.25)$$

dónde N_{ss} es la densidad de estados de interfase en $\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$, c_n la probabilidad de captura de un electrón en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, ω la frecuencia angular, u_s el potencial de superficie normalizado ($= q \phi_s / kT$ con ϕ_s en voltios).

La comparación de las curvas experimentales con las curvas teóricas basadas en la ec. (II.25), ponen de manifiesto la "bondad" del modelo estadístico para el caso de deplexión. Para el caso de débil inversión, sin embargo, es suficiente el modelo de la cte. de tiempo simple. El circuito equivalente para la región depleta sería el de la figura II.14; cada rama $C_{ss}-R_{ss}$ en serie, representa una constante de tiempo del continuo de los estados de interfase en un área característica (= área de un cuadrado del plano de la interfase en la que el potencial de superficie es uniforme).

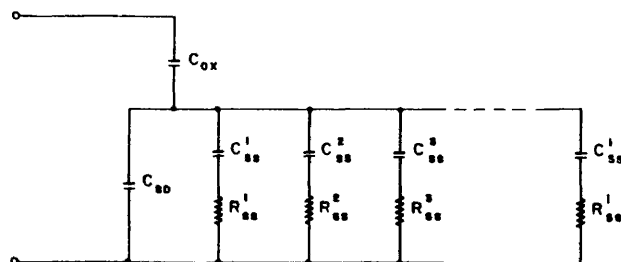


Fig. II.14. Circuito equivalente con un continuo de estados de interfase.

Análisis de los datos

Para calcular la conductancia G_p de los estados de interfase, la admitancia medida de la estructura MOS se convierte en impedancia, se le resta la reactancia de la capacidad del óxido y la impedancia resultante se vuelve a convertir en admitan-

cia. Así se tiene:

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{\omega C_{ox}^2 G_m (G_m^2 + \omega^2 C_m^2)}{\omega^2 C_{ox}^2 G_m^2 + [\omega^2 C_m (C_{ox} - C_m) - G_m^2]^2} \quad (II.26)$$

siendo G_m y C_m la conductancia y capacidad medidas de la estructura.

El valor de G_p/ω de (II.26) está relacionado con N_{ss} y τ_m por (II.25) en la región de deplexión y por (II.24) en la región de débil inversión. En deplexión, el máximo valor de G_p/ω de (II.26) ocurre siempre para $\omega \tau_m = 2.5$. De aquí se calcula τ_m . La densidad de estados de interfase en función del potencial de superficie se deduce integrando numéricamente (II.25) con $\omega \cdot (c_n \cdot N_D \cdot \exp u_s) = 2.5$. La determinación del potencial de superficie en función de la tensión de polarización puede hacerse mediante la integración de Berglund antes explicada y detallada en el Apéndice III.

II.2.2.2. Montaje y puesta a punto de la medida

El esquema del montaje experimental que permite la adquisición automática de las curvas $C(V)$ y $G(V)$ es el mismo que el utilizado para las medidas $C(V)$ en HF (figura II.9) ya que el capacitmetro HP4270A usado permite medir la conductancia. La muestra, sujeta en la célula de medida, en el interior de la caja aislada, se conecta al capacitmetro.

Para cada tensión de polarización, programada por el miniordenador, el capacitmetro lee los valores de C y G que manda al miniordenador, para ser almacenados en dos listas $C(V)$ y $G(V)$.

El tratamiento de las curvas adquiridas también se lleva a cabo en el miniordenador HP9825A aunque es más laborioso que en el caso $C(V)$ HF. La explotación de las medidas no se ha llevado a cabo hasta el final (cálculo de N_{ss} y de secciones de captura) por estar el puente utilizado limitado a tres frecuencias: 1, 10 y 100 KHz. Teniendo en cuenta esta limitación, la medida de la conductancia paralela equivalente se ha utilizado de una manera cualitativa, para ver la variación relativa del número de estados según la forma de la curva $G(V)$ obtenida, ya que la variación de esta forma debida a una alteración del número de estados es más espectacular que en el caso de las curvas $C(V)$ en HF.

La Figura II.15 ilustra esto.

II.2.3. Medidas de Corriente

De las distintas medidas de corriente en el óxido, dos son especialmente propias para estudiar el comportamiento de los iones móviles en el óxido de silicio: la corriente iónica térmicamente estimulada y la característica I-V para una rampa de tensión lineal a elevada temperatura.

II.2.3.1. Teoría de los Métodos

Técnica TSIC - La técnica TSIC consiste en la medida de la corriente iónica térmicamente estimulada al calentar la muestra, manteniendo constante la tensión aplicada a la estructura.

El modelo usado para analizar curvas TSIC debidas al movimiento del Na^+ en el SiO_2 supone que en las interfases Al- SiO_2 y Si- SiO_2 hay trampas profundas, mientras que en el volumen del oxi-

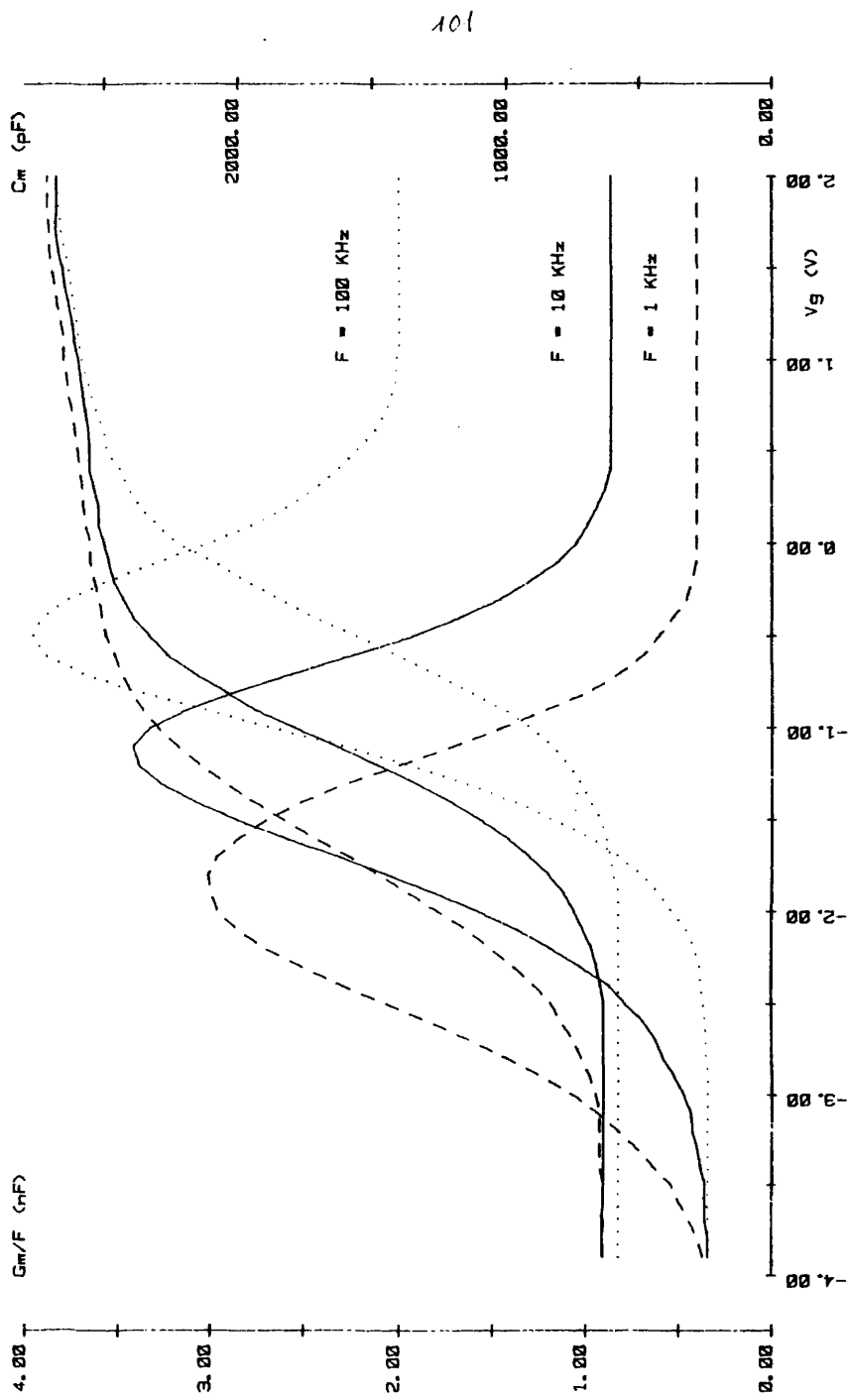


Fig. II.15. Curvas $C(V)$ y $G(V)$ a varias frecuencias

do las trampas son más superficiales y no contienen iones. Se supone que los electrodos (metal y silicio) son capaces de bloquear las cargas y que una vez que los iones han salido de las trampas de una interfase, son dirigidos por el campo hacia la interfase opuesta dónde son atrapados.

Siguiendo el análisis de HAERING y ADAMS, (72), que es una extensión del trabajo de RANDALL y WILKINS, (73), supondremos un conjunto simple de trampas situadas a una profundidad E_0 por debajo de la banda de conducción. Estas trampas están parcialmente llenas de iones Na incorporados al óxido en su proceso de crecimiento o en cualquier otra etapa. Con el calor, estos iones de sodio pueden ser térmicamente excitados a la banda de conducción del óxido de silicio. La probabilidad de salida de los iones de las trampas, por unidad de tiempo, viene dada por

$$w = s \cdot \exp(-E_0/kT(t)) \quad (II.27)$$

siendo s un factor preexponencial con unidades de frecuencia y E_0 la profundidad de la trampa en eV.

En el análisis de resultados, generalmente se suponen cinéticas de primer orden. En esta suposición, la velocidad de salida de los iones de las trampas es proporcional al número de iones atrapados

$$\frac{dn(t)}{dt} = -n(t) \cdot s \cdot \exp(-E_0/kT(t)) \quad (II.28)$$

En el supuesto de que los iones atrapados en una interfase, al aumentar la temperatura son emitidos y conducidos por el campo a la otra interfase, siendo atrapados en ella, la corriente viene dada por:

$$I(t) = -q \frac{dn(t)}{dt} \quad (II.29)$$

dónde $n(t)$ es el número de iones/cm² atrapados y q la carga iónica.

El modelo o teoría desarrollada para explicar la corriente termicamente estimulada, que es el usado por HICKMOTT (74), se conoce con el nombre de modelo de un único nivel.

Sin embargo, como las curvas $I - T$ teóricamente calculadas con este modelo en ocasiones no se ajustan bien a las experimentales, se han introducido modificaciones a la teoría del nivel único.

NAUTA y HILLEN, (57), suponen que la energía de activación tiene una distribución Gaussiana en torno a un valor medio al comienzo de la medida. La concentración de carga $n(t)$ de las ecuaciones (II.28) y (II.29) se reemplaza por una densidad de carga atrapada $n(t, E)$ con una energía de activación E en el tiempo t

$$\frac{dn(t, E)}{dt} = -n(t, E) \cdot s \cdot \exp(-E/kT(t)) \quad (II.30)$$

siendo

$$N(t) = \int_{-\infty}^{\infty} n(t, E) dE \quad (II.31)$$

la carga todavía atrapada en el instante t . La condición inicial para una distribución Gaussiana de la energía de activación se expresa como

$$n(0, E) = \frac{N(0)}{\sigma \cdot (2\pi)^{1/2}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{E - E_0}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (II.32)$$

donde σ es la dispersión de la energía de activación.

BOUDRY y STAGG, (75), optimizan el ajuste entre las curvas teórica y experimental ampliando el modelo para que permita una distribución continua de energía de las trampas. Manteniendo la cinética de primer orden, las ecuaciones (II.28) y (II.29) son

$$\frac{dn(t,E)}{dt} = -n(t,E) \cdot s(E) \cdot \exp(-E/kT(t)) \quad (II.33)$$

$$I(t) = -qA \int_0^{\infty} \frac{dn(t,E)}{dt} \cdot dE \quad (II.34)$$

$$n(0,E) = n_0(E) \quad (II.35)$$

$n_0(E)$ es ahora la distribución inicial de iones atrapados en los estados disponibles y tiene dimensiones de iones/cm².eV. Con objeto de reducir el número de parámetros variables, usan el resultado de Wert y Zener para la dependencia de s con la energía

$$s(E) = \beta \cdot E^{\frac{1}{2}}$$

donde β es un parámetro con unidades de s⁻¹.eV^{-1/2} y que está comprendido entre 10¹⁰ y 10¹³.

Técnica IVS. En la técnica IVS se mide la corriente de desplazamiento del condensador MOS a temperatura elevada, en función de una rampa de tensión aplicada (es como una medida cuasi-estática a elevada temperatura). La corriente medida se debe en parte a la carga del condensador (curva $C(V)$) y en parte a los iones móviles que cruzan la capa de óxido.

La respuesta de un condensador MOS a una rampa de tensión lineal, en ausencia de especies móviles cargadas, es la característica C-V quasi-estática. Pero, cuando el óxido contiene impurezas iónicas que pueden moverse por la acción del campo a temperaturas elevadas, estos iones móviles contribuyen con una componente adicional a la corriente de desplazamiento.

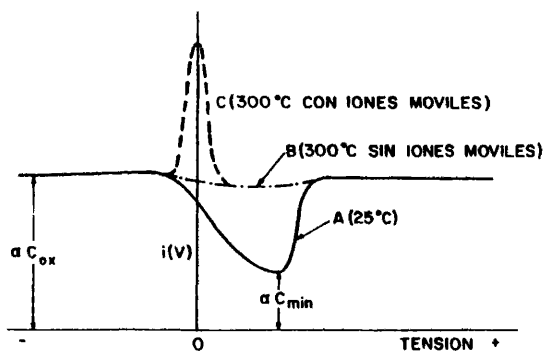


Fig. II.16. Corriente de desplazamiento de un condensador MOS (sustrato tipo P).

En la figura II.16 se muestra la corriente de desplazamiento idealizada en función del voltaje aplicado, con y sin carga de espacio iónica móvil (76). A temperatura ambiente la corriente de desplazamiento es proporcional a la capacidad MOS en baja frecuencia (curva A). Si no existiese carga de espacio iónica móvil, un aumento de temperatura produciría un aumento de C_{min}/C_{ox} , hasta que, a temperaturas próximas a 300°C la corriente de desplazamiento es casi constante e igual a la capacidad del óxido. Este comportamiento se debe al rápido aumento de la concentración de portadores intrínsecos con la temperatura, con lo que la capacidad de la superficie del silicio es mucho mayor que C_{ox} (curva B). Cuando en el óxido hay carga de espacio iónica, al aumentar la temperatura, puede haber una redistribución en función de la tensión aplicada, dando lugar a un pico de corriente de desplazamiento cerca del cero de la tensión aplicada. Este pico de co-

rriente se superpone a la característica $C(V)$ MOS como se muestra en la curva C. La concentración de carga móvil es proporcional al área comprendida entre la curva de la corriente de desplazamiento y la línea correspondiente a la capacidad del óxido, en una característica $I(V)$.

Sea un condensador MOS con una distribución de carga de espacio $\rho(V, x, t)$ en el óxido. La redistribución de la carga móvil en el óxido, induce un cambio de la carga de superficie (σ_1) sobre el electrodo metálico, contribuyendo con una componente j_p a la corriente medida externamente, (77). Puesto que σ_1 depende implícitamente de la tensión V , aplicada al electrodo metálico, y de t durante el barrido de tensión

$$j_p = \frac{d\sigma_1}{dt} = \frac{\partial\sigma_1}{\partial V} \cdot \frac{dV}{dt} + \frac{\partial\sigma_1}{\partial t} \quad (II.36)$$

La carga de superficie $\sigma_1(V, t)$ inducida instantáneamente en el electrodo metálico (en $x = 0$), puede expresarse

$$\sigma_1(V, t) = Q(V, t) \left\{ 1 - \frac{\bar{X}(V, t)}{d} \right\} \quad (II.37)$$

siendo d el espesor del aislante, $Q(V, t) = \int_0^d \rho(V, x, t) dx$ la carga de espacio total entre los dos electrodos y

$$\bar{X}(V, t) = \frac{\int_0^d \rho x dx}{\int_0^d \rho dx}$$

la coordenada del centroide del perfil de la carga de espacio respecto al eje en $x = 0$.

La corriente de polarización es por tanto:

$$j_p = \left\{ \frac{\partial Q}{\partial V} \left(1 - \frac{\bar{X}}{d} \right) - \frac{Q}{d} \left(\frac{\partial \bar{X}}{\partial V} \right) \right\} \cdot \frac{dV}{dt} + \left(1 - \frac{\bar{X}}{d} \right) \cdot \frac{\partial Q}{\partial t} - \frac{Q}{d} \cdot \frac{\partial \bar{X}}{\partial t} \quad (II.38)$$

Cuando el sistema está en estado de quasi-equilibrio (es decir, la redistribución de carga puede seguir fácilmente a la variación de la tensión), $\partial Q / \partial t$ y $\partial \bar{X} / \partial t$ se anulan siempre que los electrodos estén bloqueados respecto a las especies iónicas que se mueven. La componente de polarización, j_p , se reduce entonces a:

$$j_p = \frac{dV}{dt} \left\{ \frac{dQ}{dV} \left(1 - \frac{\bar{X}}{d} \right) - \frac{Q}{d} \frac{d\bar{X}}{dV} \right\} \quad (\text{II.39})$$

Si la carga total es independiente del campo aplicado (es decir, el campo eléctrico no genera carga móvil), $dQ/dV = 0$.

Si el campo aplicado depende linealmente del tiempo, $V = \pm \alpha t$, la ec. (II.39) se simplifica en una ecuación más manejable, de la forma

$$j_p = -\alpha \cdot \frac{Q}{d} \cdot \frac{d\bar{X}}{dt} \quad (\text{II.40})$$

Así el análisis de la corriente de polarización j_p puede tratarse como un problema de electrostática: resolver perfiles de carga estática en una capa de aislante con un campo aplicado, y determinar el centroide de la distribución de carga y su derivada en función del potencial aplicado.

Las suposiciones hechas anteriormente en la formulación del problema exigen el establecimiento de unas condiciones experimentales de medida, si se quieren obtener resultados correctos a partir de la curva TVS:

a) El sistema debe estar en estado de quasi-equilibrio durante la medida TVS, es decir, la velocidad α de la rampa debe ser lo suficientemente lenta para que la distribución de carga iónica $\rho(V, x, t)$ pueda equilibrarse continuamente con el voltaje

externo aplicado.

b) Los electrodos deben ser capaces de bloquear la carga, es decir, no debe haber intercambio de carga entre el dieléctrico y los electrodos.

Instintivamente estas condiciones se consiguen mediante un aumento de la temperatura y/o una disminución en la velocidad de la rampa. Sin embargo, hay que buscar un compromiso entre los dos valores, ya que la disminución de la velocidad de barrido baja el valor absoluto de la corriente exterior dificultando su medida y un aumento excesivo de temperatura introduce efectos complejos, como el hecho de que los electrodos no sean capaces de bloquear la carga.

Para aplicar correctamente el análisis de quasi-equilibrio de la polarización de la carga móvil debe comprobarse:

1. que el área encerrada por la corriente en la curva IVS, normalizada respecto a la velocidad α de la rampa, debe ser independiente de α y del número de barridos, y no debe variar si se toman voltajes superiores a un cierto valor, $\pm |V_0|$.

2. que el pico de corriente normalizado, en el quasi-equilibrio, debe ser también independiente del campo y de la velocidad de barrido.

3. que la posición, V_m , del pico de corriente debe ser independiente de la velocidad de barrido.

II.2.3.2. Montaje y puesta a punto de las medidas

En la figura II.17 se muestra el montaje que se ha definido y realizado para medir la corriente en función de la temperatura y de la tensión aplicada.

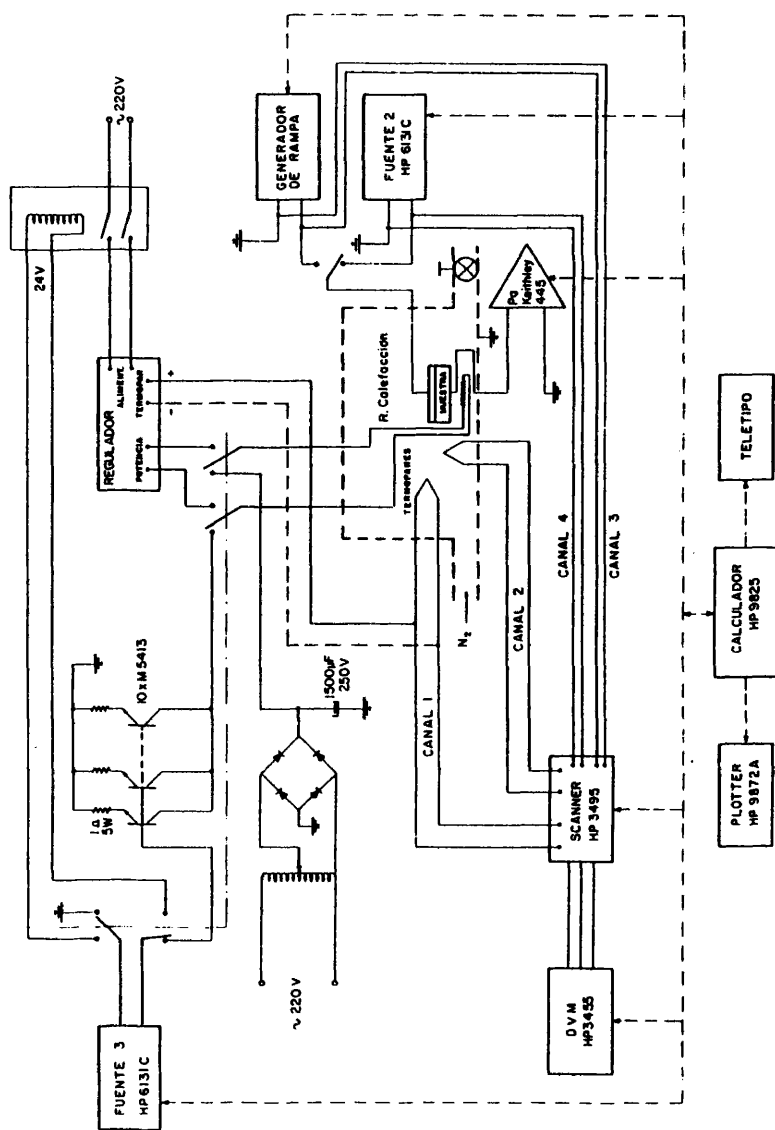


Fig. II.17. Montaje de medida TSIC - TVS

La muestra MOS se encuentra en el interior de un pequeño horno en posición vertical formado por un tubo de cuarzo transparente de $\varnothing \simeq 5$ cm. y 20 cm. de largo, cerrado por uno de sus extremos por una brida de vacío que permite el paso de 4 pasajes de acero aislados entre sí. De estas varillas, mediante hilos de Au cuelga la muestra, como se observa en la fotografía de la figura II.18; los contactos se han hecho con laca de plata. Se ha optado por esta conexión de la muestra "flotando", por haberse comprobado que al estar la muestra apoyada sobre un sustrato de alúmina, las corrientes medidas eran las del sustrato.

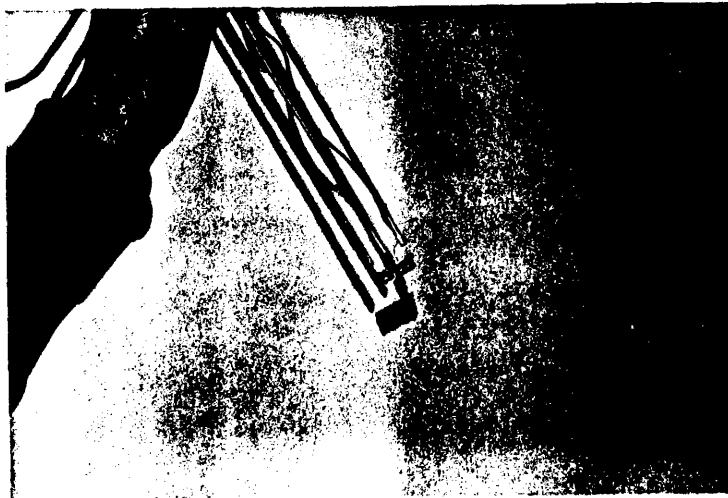


Fig. II.18. Montaje de la muestra para medidas TSIC y TVS.

Con objeto de aislar las medidas de posibles ruidos, el tubo de cuarzo que contiene la muestra está recubierto internamente de una lámina de níquel que está unida a tierra. Durante los tratamientos el tubo es recorrido por un flujo regulable de He, Ar o N_2 que evita la oxidación de las muestras y que sirve

asimismo para enfriar las muestras. El tubo se calienta mediante un hilo de Kanthal B arrollado exteriormente. El conjunto está encerrado en una caja refractaria para evitar la influencia del medio.

El sistema de medidas se divide en dos partes: la parte de control y regulación de temperatura y la parte de medida.

- El calentamiento mediante la resistencia enrollada - sobre el tubo de cuarzo ha ido sufriendo modificaciones a lo largo de nuestro estudio. Inicialmente la potencia de calentamiento (usaba c.a.) estaba regulada con tiristores, y un detector de todo y nada Plastomatic que, controlado por el termopar, cortaba la corriente de alimentación. La reproductibilidad en el punto de consigna estaba entre $\pm 5^{\circ}\text{C}$, y la temperatura era registrada continuamente por un DVM en paralelo con el Plastomatic.

Para mejorar la precisión en la temperatura se pasó de la regulación analógica a la digital. El termopar, a través del scanner va al DVM y de aquí al calculador que "conoce" lo lejos o cerca que está la tensión (temperatura) de la tensión (temperatura) fijada. Según sea esa diferencia de tensiones, ordena a la fuente F_3 que proporcione una tensión de 0 ó 24 V a un relé, - que alimenta con 0 ó 220 V el regulador de tiristores.

Esta regulación digital off-on se substituyó posteriormente por una digital discreta para salvar dos posibles inconvenientes: En primer lugar, el transitorio de la fuente de calentamiento al abrir y cerrar, podía alterar la medida. En segundo lugar se substituyó la c.a. por c.c. con objeto de disminuir el ruido. Así, se usó una fuente de tensión continua, que estando siempre conectada, regulaba más o menos corriente de calentamiento sobre las bases de los transistores. Esta regulación se realizaba teniendo en cuenta la temperatura leída por el DVM y la velocidad a la que esta temperatura estaba variando.



La ley de calentamiento puede cambiarse variando la corriente mediante el variac y variando el flujo de N_2 . Así, se puede tener una zona lineal de calentamiento que en casos normales de medida llega hasta los $200-300^{\circ}C$ con $v = .8 - 1.5^{\circ}C/s$, - llegando luego más lentamente a una saturación (función de la corriente y del flujo). En vez de determinar la ley de calentamiento $T = f(t)$, que aún para las mismas condiciones de corriente de calentamiento y flujo de gas cambian dependiendo de que éste sea el 1º, 2º, 3º calentamiento del día, se ha preferido tener la ley punto a punto. Para las medidas TSIC se ha hecho así; para las TVS no es necesario conocer la ley, ya que la medida se realiza a una temperatura fija.

- El sistema de medida, controlado por ordenador, difiere un poco según se utilice la técnica TSIC ó TVS.

Para la medida TSIC, una fuente digital HP6131 C (F 2) en serie con la muestra le proporciona la tensión de polarización deseada. Mientras que un pA Keithley 445, también en serie cerrando el circuito, va leyendo la corriente que aparece al aumentar la temperatura de la muestra.

El miniordenador va almacenando en memoria la lista I-T (temperatura leída por el DVM a través del termopar) adquirida - cada un cierto intervalo de tiempo (1 seg, 2, 3, 4 ...) previamente señalado, hasta que la muestra alcanza la temperatura máxima deseada. En ese momento corta la corriente de calentamiento y, manteniéndose el campo aplicado, empieza a descender la temperatura. Para que el enfriamiento sea más rápido, se aumenta el flujo de gas. Se ha hecho pasar el gas a través de una trampa de N_2 líquido para aumentar la velocidad de enfriamiento de la muestra, pero no se ha observado mejoras en este sentido.

Un ciclo típico de medida se empieza en una muestra en la que todos los iones móviles positivos están a temperatura am-

biente en la interfase Al-SiO₂. Mientras la temperatura aumenta gradualmente el movimiento de los iones térmicamente activados produce una corriente en el circuito externo que después de alcanzar uno o más máximos, disminuye finalmente hasta valores - pequeños cuando todos los iones han cruzado el óxido. Entonces, la muestra se enfría rápidamente, manteniendo el mismo campo. Una vez a la temperatura ambiente, se cambia la polarización y se calienta una segunda vez, obteniéndose una curva I-T TSIC de dirección opuesta, que corresponde al movimiento de los iones de la interfase Si-SiO₂ al electrodo metálico. Esta secuencia puede - repetirse varias veces.

Cuando una muestra se calienta dos veces sucesivamente con la misma polarización aplicada, en el segundo calentamiento se observa una pequeña corriente, incluso aunque todos los iones estén ya en la otra interfase. Esta corriente que es en general electrónica, (74), y/o debida a la dependencia del potencial de la interfase Si-SiO₂ y de la capacidad del óxido con la temperatura, (75), debe restarse de la curva TSIC obtenida en el primer calentamiento en caso de que las muestras tengan una concentración iónica baja.

En la figura II.19 se muestran dos curvas TSIC con polaridades opuestas, en una muestra con una cantidad relativamente alta de contaminación. En ella se observa un pico que para polarización positiva aparece a temperatura superior y es más ancho que el correspondiente a polarización negativa. En la literatura hay evidencia de que este pico está asociado a la contaminación de Na⁺ (y otro que aparece a temperatura superior se asocia a la contaminación de K⁺).

Para la medida TVS la fuente F₂ se sustituye por un generador de rampa de tensión. Una vez alcanzada y estabilizada la temperatura a la que se desea realizar la medida, el miniorde-

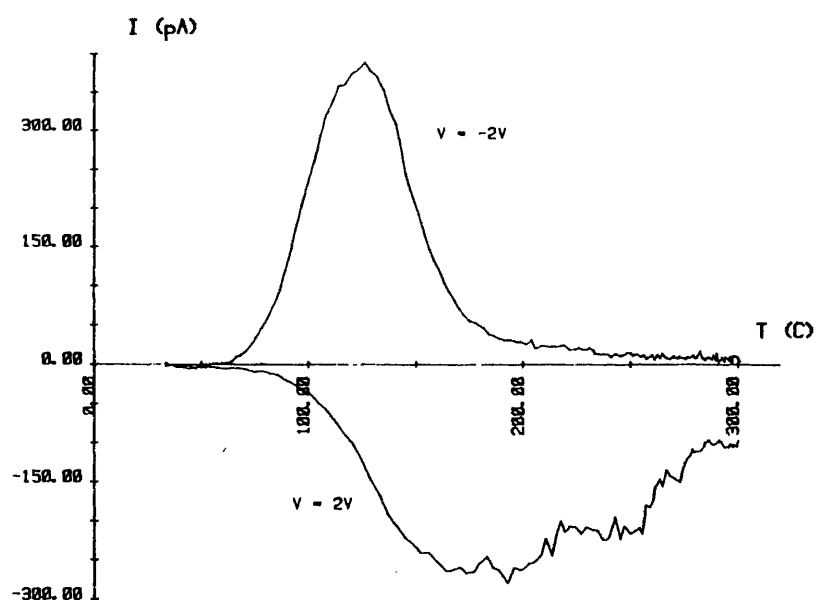


Fig. II.19. Curvas TSIC con polaridades opuestas

nador aplica una rampa desde V_1 a V_2 , y el DVM a través de otro canal del scanner va leyendo la tensión aplicada a la muestra en cada instante. El miniordenador va almacenando la lista I-V adquirida. Una vez que la rampa de tensión ha llegado a V_2 , el voltímetro vuelve a leer y controlar la temperatura de la muestra. El barrido se puede repetir entre otras dos tensiones V_1' - V_2' , ó con otra velocidad de barrido, ó bien calentar para adquirir la curva TVS a otra temperatura.

Las velocidades de barrido utilizadas han venido limitadas por el propio generador de rampa que no proporcionaba barridos con velocidad inferior a los 40 mV/s y por la velocidad de lectura del pA, que (usado con filtro para disminuir el ruido e

impedir que la red indujera una componente de corriente), no permitía velocidades por encima de 100 mV/s si se quería tener un número suficiente de puntos que hiciera fiable el análisis de los resultados. No obstante, se han llegado a probar velocidades de rampa de hasta 3 mV/s, simulando la rampa con una fuente digitalmente programable, en la que la tensión cambiaba en pasos muy pequeños (1 mV).

II.2.3.3. Extracción de parámetros e interpretación de resultados

El tratamiento numérico de las curvas TSIC y TVS, para estudiar el comportamiento cinético de los iones móviles, se ha llevado a cabo en el miniordenador HP9825A que controla el sistema, mediante dos programas distintos que se han desarrollado:

A) El programa TSIC calcula los valores de la energía E_0 de la trampa, del factor preexponencial s y del número total n_0 de portadores/cm² atrapados en el instante inicial, buscando la temperatura a la que la corriente alcanza el máximo y la temperatura a la que la corriente alcanza la mitad del valor máximo. Con estos valores, y sobre la misma curva TSIC experimental, se representa la teórica dada por

$$I = q n_0 s \cdot \exp \left\{ - \frac{E_0}{k T(t)} - s \int_0^t \exp \left(\frac{E_0}{k T(t)} \right) dt \right\} \quad (II.40)$$

según se desarrolla más ampliamente en el Apéndice IV.

En la figura II.20 se muestra la curva experimental TSIC de una capacidad MOS, para polarización negativa, y la curva teórica deducida mediante éste desarrollo. En ella se observa que el ajuste obtenido, suponiendo el modelo de energía simple, es bueno

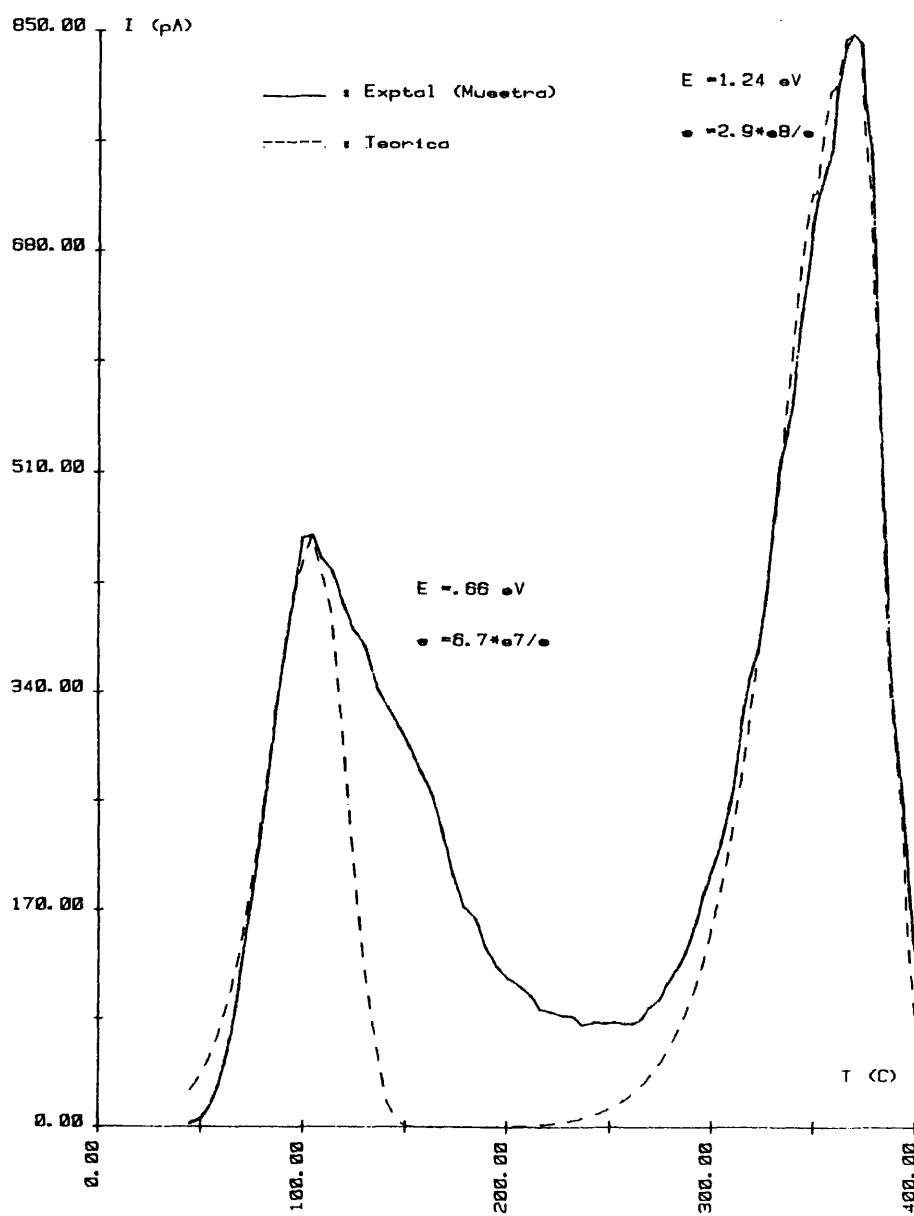


Fig. II.20. Curva TSIC y ajuste teórico

para el segundo pico, mientras que para el primero sólo lo es en el lado creciente del máximo.

El ajuste entre la curva teórica y experimental para el primer pico no mejora si se supone una distribución Gaussiana de la energía en torno a la E_0 obtenida. Por otro lado no creemos que se pueda admitir un continuo de energías como hacen BOUDRY y cols., (75) ya que, habitualmente el pico de corriente (asociado a una energía determinada) está netamente definido. Sin embargo y de acuerdo con la naturaleza amorfa del óxido no es extraño que haya una dispersión en la energía de activación, que por la forma de las curvas TSIC experimentales supondría una distribución ligeramente asimétrica. Quizá este problema se pudiera resolver suponiendo una distribución de energías con momentos de orden superior a los de una Gaussiana (p.e. tipo Pearson), pero de ser así, el problema de la interpretación física de esos momentos no parece evidente.

Se ha comprobado que se obtiene una aproximación aceptable, suponiendo dos o tres niveles con energías E_0 , E_1 y E_2 , como muestra la figura II.21. No obstante, la interpretación de este resultado exigiría la existencia de otros iones (Ca^{++} ?, Al^{+++} ?) atrapados en pozos de esas energías ó que el ión Na^+ pudiera estar atrapado en pozos de distinta profundidad.

Por otra parte, de acuerdo con HICKMOTT (74), se ha observado que el primer pico va ensanchándose en sucesivos calentamientos. Este fenómeno no se ha observado en el segundo pico (HICKMOTT tampoco lo observa), si bien tendríamos que alcanzar más veces ésta temperatura para poder confirmarlo.

Estando el problema del ajuste entre la curva teórica y la experimental todavía sin resolver y pendiente de tratamiento, en nuestro estudio TSIC admitiremos el modelo de energía simple. Los resultados que se obtengan estarán abiertos por tanto a aquella -

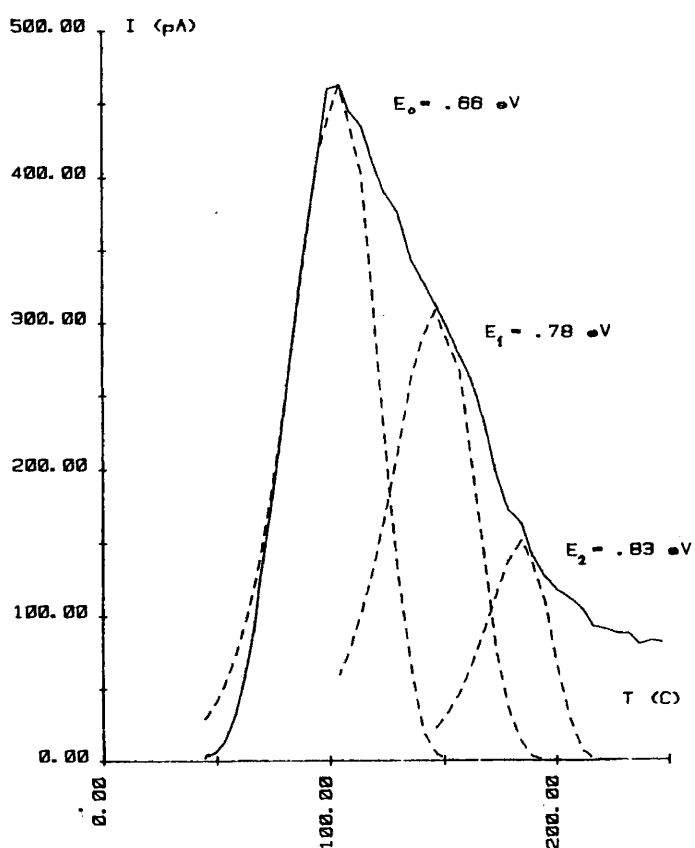


Fig. II.21. Primer pico de la curva TSIC de la figura anterior, y ensayo con un modelo de tres niveles.

corrección que la resolución del problema implique.

B) El programa que explota la curva TVS adquirida a una temperatura, dibuja la curva en ejes I-V y, calcula por el método de Simpson el área encerrada por la curva respecto a C_{ox} .

La figura II.22 muestra varias curvas TVS, para la misma temperatura y varias velocidades de barrido, tal y como salen del plotter.

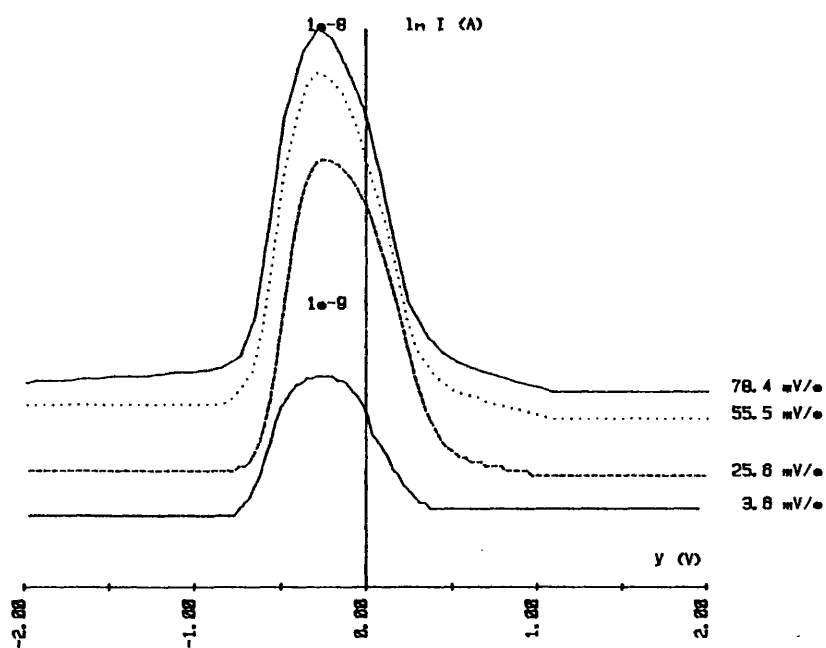


Fig. II.22. Curvas TVS a 260°C y varias velocidades de barrido.

Vamos a hacer algunas consideraciones sobre la adquisición e interpretación de las medidas TSIC y TVS.

- La reproductibilidad de las curvas TSIC con una misma muestra en experimentos sucesivos no es fácil de conseguir, ya que hay que asegurar que tanto las condiciones iniciales de la misma como las condiciones de medida sean idénticas. En éste - sentido hemos observado una influencia de la velocidad de calenta

miento sobre el valor del pico de corriente y sobre la temperatura a la que esto ocurre. En la figura II.23 se muestran varias curvas TSIC obtenidas para $-0.5V$ y distintas rampas lineales de calentamiento. En ella se observa un aumento de I_{max} y T_{max} con las velocidades de calentamiento.

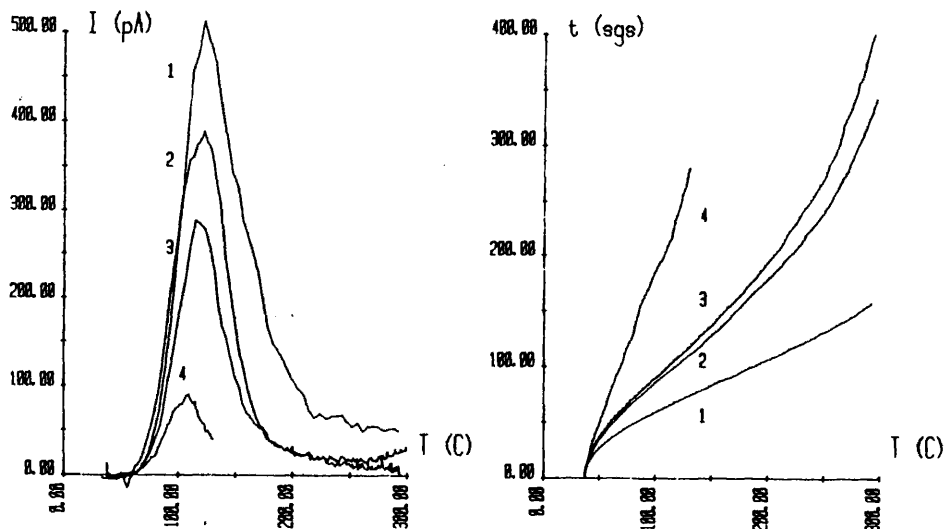


Fig. II.23. Curvas TSIC para $-0.5V$ y distintas leyes de calentamiento.

También hemos podido observar una "modulación" de la corriente térmicamente estimulada por la ley de calentamiento. Es importante tener esto presente, ya que aunque "la forma de las características TSIC es una imagen directa de la distribución de trampas, y como tal proporciona un medio válido para investigar la naturaleza de los defectos de los materiales", (78), pueden deducirse resultados falsos si se utiliza una ley de calentamiento - que no sea adecuada y pueda enmascarar el fenómeno. Por eso, -

cuando en los estudios TSIC realizados se han querido obtener resultados comparativos entre muestras o entre tratamientos distintos en una misma muestra desde un punto de vista cualitativo, se ha tenido especial cuidado en que la ley de calentamiento fuese idéntica.

- Para determinar los márgenes de temperatura y de velocidad de rampa adecuados para un análisis correcto de las curvas TVS, se han realizado varias medidas para cada muestra variando la temperatura y la velocidad de barrido. En las figuras II.24, II.25 y II.26, se observa la dependencia del área normalizada, del pico de corriente normalizado y de la tensión en el pico, con la velocidad de barrido y la temperatura, en la muestra 11N-OB. De estos valores se deduce que para ésta muestra el modelo es adecuado en el margen 250-300°C y para velocidades de barrido de 50 a 90 mV/s.

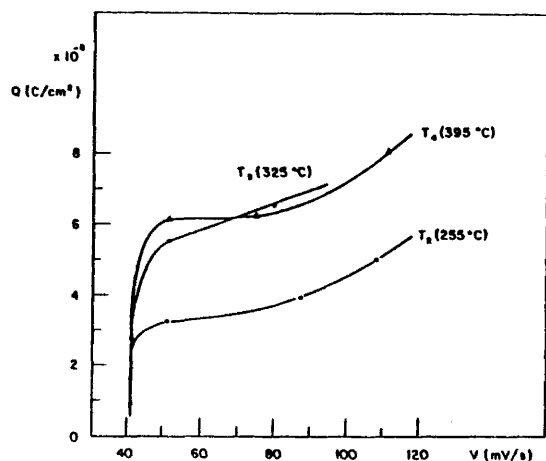


Fig. II.24. Área normalizada en función de la velocidad de barrido a varias temperaturas.

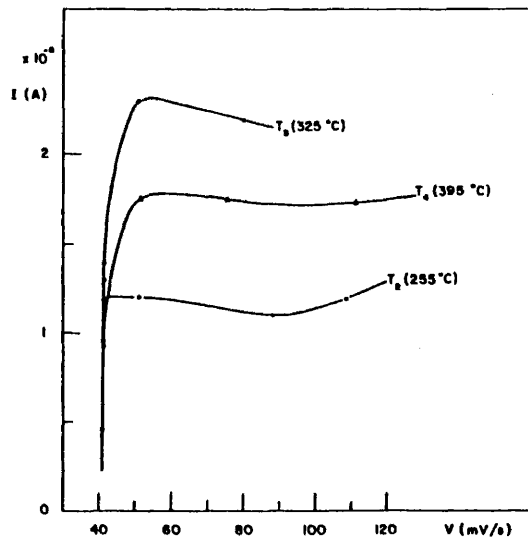


Fig. II.25. Pico de corriente normalizado en función de la velocidad de barrido a varias temperaturas

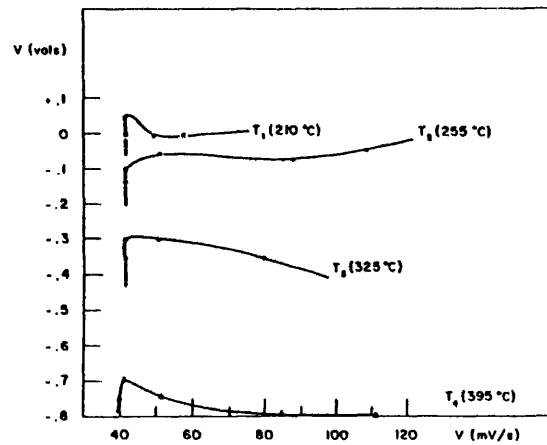


Fig. II.26. Tensión en el pico en función de la velocidad de barrido a varias temperaturas.

II.3. CARACTERIZACION FISICO-QUIMICA DE LA INTERFASE

II.3.1. Analizador iónico

Para la caracterización de los perfiles de repartición del O_2 y el Na en el SiO_2 se ha utilizado el analizador iónico de CASTAING - SLODZIAN, del Laboratoire d'Electronique et d'Informatique del Centro de Estudios Nucleares de Grenoble.

Principio

Cuando se bombardea la superficie de un sólido con iones de energía del orden de varios KeV, una fracción de ellos son retrodispersionados por los átomos de la superficie, en choques binarios elásticos o inelásticos. Los iones restantes penetran en el sólido y transfieren sus energías a la red en una serie de choques en cascada. Algunos de los átomos rebotados que inician choques secundarios y terciarios en cascada, producen arrancamiento de material, emitiendo al vacío átomos de la red próximos a la superficie en estado neutro o cargado. Si se emplean iones de gases nobles, los procesos de choque elástico dan espectros de energía característicos de las masas de los centros de choque. La espectrometría de dispersión de iones (ISS = ion scattering spectrometry) permite determinar la composición de la capa atómica más externa de un sólido. Como el proceso de arrancamiento expulsa partículas de la red del sólido al vacío, puede emplearse un espectrómetro de masas para caracterizar la composición del sólido cerca de la superficie. De esta manera es posible obtener perfiles de concentración en profundidad, ya que este arrancamiento va "descubriendo" continuamente una superficie. La profundidad de penetración de los iones primarios que arrancan material depende de la energía de los iones primarios y del ángulo de incidencia, y varía entre 3 y 20 capas atómicas. La capacidad de este proceso de eliminar capas de superficie, a una velocidad contro-

lable, es lo que se aplica en los análisis SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) y IPM (Ion Probe Microanalysis).

Descripción

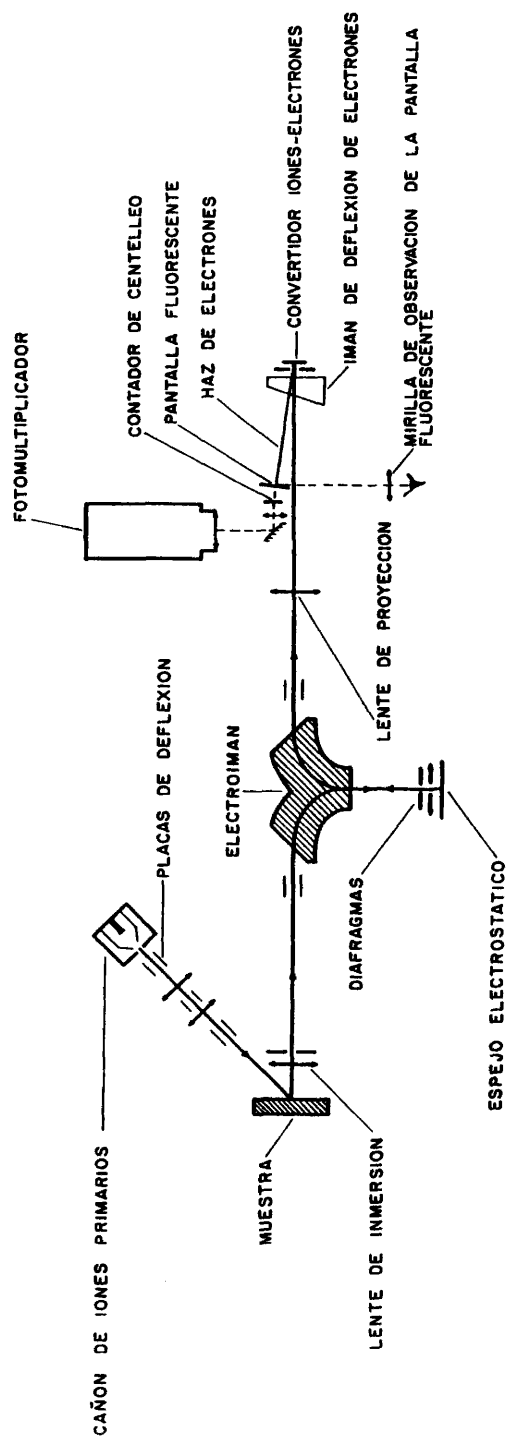
El analizador iónico de CASTAING - SLODZIAN es un espectrómetro de masas en el que la óptica de focalización bidimensional permite conservar durante el trayecto de los iones una imagen isotópica de la superficie de la muestra.

En la figura II.27 se muestra el esquema del analizador iónico usado. Los iones primarios (positivos o negativos) se producen en un duoplasmatrón de cátodo frío y son focalizados sobre la superficie de la muestra bajo una incidencia próxima a sesenta grados con un haz de iones Ar^+ de 5.5 KeV y una corriente de densidad uniforme de 1 A/mm^2 . El punto de impacto sobre el objeto tiene un diámetro de 1.5 mm. Un campo de 1 KV/mm extrae los iones secundarios positivos o negativos emitidos por la muestra.

Un diafragma elimina los iones que abandonan el blanco con ángulos de salida o energías inadecuadas. Un analizador magnético descompone los iones secundarios dando una imagen de la superficie de la muestra formada por iones de la misma relación masa/carga. La imagen iónica es acelerada y agrandada por la lente de proyección y, convertida en electrones, puede ser detectada de distintas maneras:

- focalizada sobre una pantalla fluorescente, da una imagen de la repartición de los iones de igual relación m/e en la superficie de la muestra. Si la misma imagen se forma sobre una película que sea sensible a los electrones, se puede obtener una fotografía.

- enviada a un escintillador asociado a un fotomulti-



ESQUEMA DE PRINCIPIO DEL ANALIZADOR IONICO

FIGURA II.27

plicador, permite medir la corriente iónica emitida por un elemento.

La corriente del haz secundario en nuestras muestras ha sido del orden de 10^{-13} A.

Es importante que el fondo de la cavidad excavada por el haz primario sea una superficie plana lo más paralela posible a la superficie de la muestra y con bordes abruptos, para que la corriente secundaria recogida corresponda a emisión de iones de la misma profundidad.

Se ha medido con Talystep un paralelismo de 25 \AA entre la superficie de la muestra y el fondo del cráter excavado para varios diámetros del haz primario. El área de superficie analizada debe estar centrada en el fondo del cráter excavado por el haz primario, y ser más pequeña que el área de la zona del impacto. En nuestro caso la zona analizada se ha limitado a un diámetro de $60 \text{ }\mu\text{m}$.

Una dificultad importante de este método es convertir la escala de tiempo del aparato en escala de profundidad. Para ello es necesario comprobar la linealidad de la velocidad de erosión de la muestra en las condiciones de trabajo. Se han medido con Talystep velocidades de erosión en el silicio y en el óxido de silicio de 1.5 y 2.6 \AA/s respectivamente.

Una vez confirmada la linealidad de la velocidad de ataque de la muestra hay que vigilar la estabilidad de la corriente iónica del haz primario.

II.3.2. SEM - EDAX

Para la caracterización de la estructura del SiO_2 y la interfase se ha utilizado el SEM-EDAX del Laboratorio de Crimi-

nalística de la Dirección General de la Guardia Civil de Madrid.

Entre los procesos que ocurren cuando un haz de electrones interacciona con un sólido, dos son especialmente interesantes para la caracterización de los materiales: la generación de electrones secundarios y la generación de Rayos X.

El haz de electrones primarios generados en un filamento y convenientemente focalizados en una muestra, libera electrones secundarios de los átomos de esa muestra. Utilizándolos para formar una Imagen de Electrones Secundarios (SEI), el SEM (Scanning Electron Microscope) sirve para visualizar la topología de la muestra con un detalle máximo.

Por efecto del bombardeo del haz de electrones del SEM, los átomos cercanos a la superficie pueden estimularse y emitir Rayos X, que pueden detectarse con un sistema EDAX (Energy Dispersive Analyzer of X-Ray).

Si se usa la combinación SEM - EDAX se puede obtener en fotografía las imágenes de los electrones secundarios y de los Rayos X.

La investigación de la composición química de la interfase y del espesor del óxido de silicio se ha realizado usando un SEM Phillips y el EDAX 711. El Rate-meter scan line EDAX 352 analiza la línea que representa la concentración relativa del elemento seleccionado. El analizador contiene un detector de estado sólido estándar con una superficie de 10 mm^2 de área. El voltaje de aceleración es 15 KV. El ángulo de "take-off" de los Rayos X ha sido 38° en todas las medidas, y el tiempo de análisis 32 segundos. La detección corresponde al pico fluorescente K_α del silicio.

El análisis de una sección transversal en varios puntos de cada muestra ha permitido tener una visión general tanto de la

plaqueta de silicio como de la interfase y de la eplícula de óxido. Un tubo de rayos catódicos monitoriza el espesor de la película de óxido por contraste con las otras regiones. Para evitar contaminaciones o cambios en el estado de la superficie observada, todas las muestras oxidadas han sido cortadas mecánicamente, sin darles despues pulido químico o mecánico. Las muestras cortadas se han fijado con laca de plata a un porta muestras de aluminio. El analizador cuantitativo se ha calibrado con la ayuda de cuarzo - α y de silicio estándar.

121

C A P I T U L O I I I

TECNOLOGIA DE OBTENCION DE LAS MUESTRAS

III. TECNOLOGIA DE OBTENCION DE LAS MUESTRAS

El objeto de este capítulo es presentar de forma breve la mayor cantidad de información posible sobre los procesos tecnológicos que hemos desarrollado para la obtención de las muestras utilizadas en nuestro estudio.

III.1. SUSTRATOS. LIMPIEZA Y PREPARACION DE LA SUPERFICIE

El material de partida lo constituyen obleas de Silicio monocristalino de tipo Czocholski de procedencia Siltronix (Suiza) y Wacker Chemitronic (Alemania). Sus características son las siguientes:

- Dimensiones: $250 \pm 10 \mu$ de espesor y 1.5 y 2 pulgadas de diámetro.
- Tipo: N (dopante fósforo) en su mayoría y alguna de tipo P (dopante boro).
- Resistividad: de 2 a $10 \Omega \cdot \text{cm} \pm 5\%$ tip.
- Orientación : (111) y (100) (habituales en tecnología MOS) $\pm 1^\circ$ tip.

- Densidad de dislocaciones inferior a $100/\text{cm}^2$.

Las obleas tienen un pulido óptico en la cara superior y mecánico en la inferior.

En la preparación de las superficies para someterlas a los posteriores procesos térmicos se han seguido dos métodos distintos según la aplicación a la que se destinaban las muestras:

- En las muestras destinadas a estudiar la cinética de la oxidación a través de medidas del espesor del óxido térmicamente crecido en función del tiempo, se comienza por un desengrasado en tricloroetileno caliente (2') seguido de un baño en acetona (1') para eliminar los restos de tricloroetileno y un baño en agua desionizada. A continuación se realiza una fase de pulido químico de la superficie por medio de un baño de $\text{HF} + \text{CH}_3\text{-COOH} + \text{NO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ destinado a eliminar algunas micras de la superficie. Este tratamiento en medio ácido hace que la superficie final esté recubierta de un óxido de silicio crecido químicamente (por acción del NO_3H fumante) de algunas decenas de \AA de espesor. Para eliminarlo se finaliza el proceso con un baño en $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ al 10% durante 10-15 sgs (en realidad hasta ver que la superficie no "moja", señal de la ausencia de SiO_2) seguido de lavado en agua desionizada y secado en chorro de N_2 seco filtrado a $.2\mu$.

- Para la preparación de las muestras destinadas a los procesos de oxidación térmica, metalización y fotograbado necesarias para la realización de las capacidades MOS, en las que se ha estudiado la interfase y las cargas en el óxido, el proceso de limpieza ha sido el siguiente:

1. Desengrasado en tricloroetileno-acetona-agua desionizada.

2. Pulido químico en $\text{HF} + \text{NO}_3\text{H} + \text{CH}_3\text{-COOH} + \text{H}_2\text{O}$.
3. Eliminación del óxido en $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ (1:10).
4. Lavado en agua desionizada.
5. Baño de SO_4H_2 (98%) + H_2O_2 (30%) (3:1) durante 15 minutos.
6. Lavado en agua desionizada.
7. Ataque químico del SiO_2 en $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ (1:10)
8. Lavado en agua desionizada y secado en chorro de N_2 .

Ambos lavados son inmediatamente anteriores al proceso de oxidación térmica, por lo que al finalizar el secado con N_2 las obleas se introducen en el horno.

Los lavados en H_2O desionizada se llevan a cabo en agua corriente (flujo > 2 l/min) de resistividad superior a $16 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (habitualmente de $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), exenta de materia orgánica (se filtra en carbón activo antes de pasar por las resinas cambiadoras de iones) y exenta de pirógenos (es sometida a radiación U.V. y filtrada a $.5\mu$ antes de su llegada al punto de utilización).

El lavado en H_2O desionizada tiene por objeto eliminar los restos de compuestos químicos utilizados en la etapa anterior. Para una mayor efectividad, la resistividad del H_2O empleada se monitoriza durante el lavado y no se estima éste como finalizado hasta que la resistividad leída (con la oblea en el baño) vuelve al valor de $16 - 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ de partida.

III.2. OXIDACION TERMICA DEL SILICIO

Las operaciones tecnológicas se han desarrollado en la sala Blanca de que dispone el Laboratorio de Microelectrónica del I.E.C. Torres Quevedo. Aunque las características de construcción y servicios (aire, temperatura, etc...) son las correspondientes a una sala Blanca de clase 100, (apropiada para el desarrollo de tecnología MOS), la obligada multiplicidad de investigaciones (en el área de Microelectrónica) que se realizan en ella con la provisión propia de un trabajo de Laboratorio, hacen que no sea posible mantener la sala Blanca dentro del estándar definido como clase 100. Sin embargo, y para paliar éste defecto que haría inviable la obtención de muestras MOS de forma fiable y reproducible, en los puntos especiales de operación (entradas de hornos de oxidación, limpiezas, fotograbados, ...) se utilizan cabinas de flujo laminar que permiten asegurar el mantenimiento de una clase 100 en todos los procesos críticos de realización de muestras.

La oxidación térmica del silicio se ha llevado a cabo en un horno eléctrico horizontal de tres zonas reguladas electrónicamente, la central entre 400 y 1200°C con una precisión de $\pm 5^\circ\text{C}$ y las dos laterales con un montaje "slave" que permite temperaturas de $+ 50$ a $- 20^\circ\text{C}$ respecto a la de la zona central. Los termopares para el control de la temperatura son de Pt-Pt rodio (10%).

La resistencia es de Kanthal y en su interior se dispuso un tubo de cuarzo opaco destinado a aislar físicamente el tubo de oxidación del arrollamiento resistivo. En el interior de éste tubo se coloca el tubo de oxidación, de cuarzo calidad "semiconductor" con un contenido mínimo en Na (inferior a 10 ppm). Este tubo es de diseño especial y consiste en realidad en un doble tubo. Los procesos de oxidación se realizan en el seno del tubo interior, mientras que entre los dos tubos se mantiene un flujo

de N_2 destinado a minimizar la difusión hacia el interior de iones de tipo Na provenientes del exterior (resistencia, refractarios, tubo de cuarzo, etc...).

Las obleas se disponen perpendicularmente al eje del tubo montadas en una navecilla de cuarzo que se introduce en el horno por medio de una caña de cuarzo hasta la posición en que previamente se ha constatado, mediante un termopar enfundado en cuarzo, que existe una meseta a temperatura constante igual a la deseada para el proceso de oxidación (habitualmente entre 900 y 1200°C).

La alimentación de gases del horno se hace por un extremo, quedando el otro extremo (que es el de carga) abierto a la presión atmosférica. Los gases, que pueden llegar juntos o de forma separada a esta entrada son O_2 , N_2 , He, Ar y HCl. La presión, regulable mediante manoreductor, es habitualmente de 1 a 2 atm, y el flujo, controlado por caudalímetros de bola Brooks, se puede ajustar, según los gases, desde un mínimo de 10 cc/min para el HCl hasta un máximo de 1.5 - 2 l/min para el N_2 o el Ar. Todos los gases, que son de la máxima pureza y con un contenido nominal en agua inferior a 10 ppm, se filtran antes de entrar en el horno, mediante filtros de $.2\mu$ dispuestos en las canalizaciones, y se hacen pasar por trampas de N_2 líquido para reducir su contenido en agua a niveles inferiores a 1 ppm (*). Las canalizaciones son de acero inoxidable, pulido químicamente, teflón y cuarzo.

El HCl se ha utilizado con tres fines. El primero para limpiar el tubo de oxidación "in situ" mediante el paso de HCl diluido en N_2 ó Ar (4% en volumen) a la temperatura de 1100°C durante 30 minutos para provocar la reacción del HCl con el posible Na acumulado en la pared interior del tubo de oxidación. Esta reacción da origen a la formación de microgotas que son transportadas por el gas vector (N_2 /Ar) hasta las zonas frías del tubo

(salida), dónde se condensan, consiguiéndose con ello una limpieza del tubo, (79).

La segunda utilización del HCl ha sido para limpiar la plaqueta, dentro ya del tubo de oxidación eliminando una pequeña capa superficial. Esta "limpieza" se hace en HCl diluido en N₂ ó Ar (.7-1%) a 900°C y durante unos 7 a 10 minutos. Si la oxidación se va a realizar a temperatura superior a los 900°C, a la que está preparado el horno, esta fase de limpieza se realiza llevando la muestra a aquella zona del horno que está a 900°C. Una vez transcurridos los 10 minutos, y en el mismo lugar, se tiene otros 10 minutos purgando en Ar, para empujarla a continuación a la meseta de temperatura a la que se desea hacer la oxidación.

La limpieza de la plaqueta en HCl diluido se hace de 900° a 1000° porque hemos constatado que a temperaturas superiores el fenómeno de ataque resulta poco controlable.

La tercera utilización del HCl ha sido para introducir cloro en el óxido durante su formación. El proceso seguido para oxidación con HCl ha sido el siguiente:

- I) O₂ + HCl (1%) - 15 minutos
- II) O₂ - t minutos
- III) O₂ + HCl (4%) - 15 minutos
- IV) N₂ - 10 minutos

El tiempo de la etapa II, junto con el de la I y III dará el espesor correspondiente, aunque hay que tener en cuenta que las cinéticas con O₂ y O₂ + HCl son diferentes.

Los otros gases N₂, Ar, He se han usado para realizar oxidaciones variando la presión parcial del oxidante (oxígeno) y/o para recocidos finales.

La figura III.1 es un esquema del sistema de oxidación descrito.

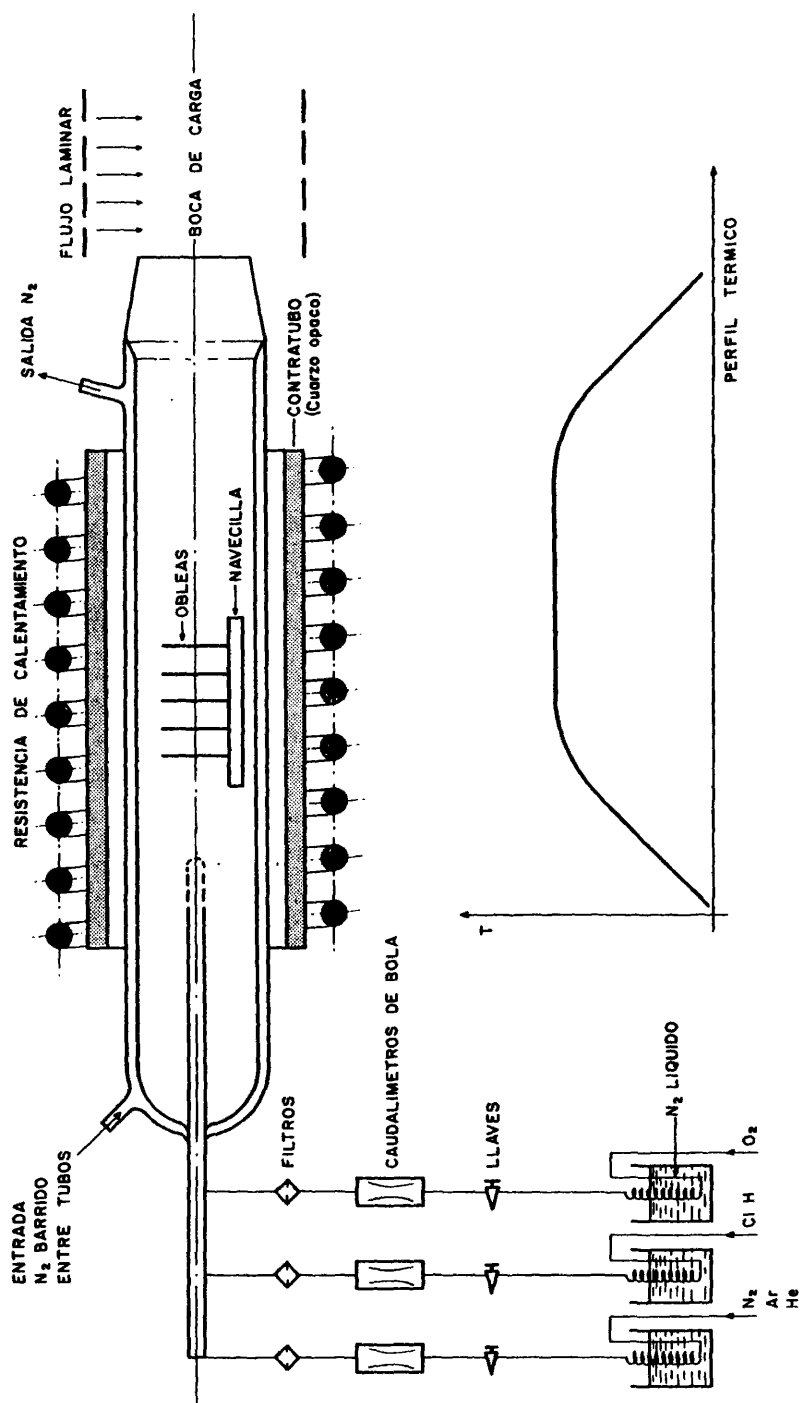


Fig. III.1. Sistema para la oxidación térmica de las obleas de silicio

III.3. METALIZACION

Las capacidades MOS con las que se ha hecho este estudio han tenido como metal, en su mayoría, el Aluminio. La metalización se ha llevado a cabo por evaporación de Al en vacío. Esta se ha realizado en un equipo de vacío Veeco 770 con bomba difusora de aceite y trampa de N_2 líquido, que permiten la operación a presiones inferiores a 10^{-7} Torr.

La evaporación del Al se ha llevado a cabo por dos métodos, para estudiar la influencia de ambos en las características de las estructuras MOS realizadas.

Un primer método ha sido la evaporación de Aluminio de 99'9999 de pureza por calentamiento térmico provocado por efecto Joule en un filamento de Wolframio. La evaporación se realiza tras un calentamiento de la muestra mediante radiación (lámparas colocadas tras los sustratos) hasta $100^{\circ}C$ durante 15 minutos para su desgasificación. La velocidad de evaporación, difícil de controlar por este procedimiento, se puede estimar en torno a los 100 \AA/s , de acuerdo con medidas del tiempo de evaporación y espesor (éste último realizado a posteriori mediante Talystep). El espesor de Al ha variado de unas muestras a otras, entre 0.7 y 1.3μ y la temperatura del sustrato durante la evaporación también se ha variado según los casos.

El segundo método utilizado ha sido la evaporación de Al de la misma calidad mediante cañón de electrones. Este método es menos contaminante que el anterior al evitar que exista evaporación de impurezas indeseables como ocurre con el Na del Wolframio empleado en el método anterior. Sin embargo, la muestra puede sufrir alteraciones y daños por la acción de los rayos X generados al incidir el haz de electrones en el blanco de Al.

La velocidad de evaporación controlada en éste segundo

caso mediante un oscilador a cuarzo (Inficon XMS-3) ha sido habitualmente de 50 \AA/s , empleando para ello una potencia de 3-4 KW. El proceso de desgasificación de la muestra, análogo al anterior, se complementa con una desgasificación del blanco de Al durante 50 sgs. El espesor obtenido es del orden de 1μ .

En algunas ocasiones, y dependiendo de la limpieza de la superficie, ha sido necesario mantener las muestras a temperatura de 150°C durante la evaporación para mejorar la adherencia.

En algunas obleas la metalización de Al se ha seguido por otra metalización (realizada por calentamiento Joule con filamento) de Au en la parte trasera para mejorar el contacto de ésta zona en los diversos tests eléctricos a que se someten las muestras.

Otras veces, como en el caso de las medidas de corriente con la temperatura, este contacto trasero se ha hecho con laca de plata.

III.4. FOTOGRAFADO

El proceso de fotograbado del aluminio para definir las capacidades MOS en la oblea ha sido el siguiente:

1. Depósito de 15000 \AA aproximadamente de resina AZ1350H (Shipley) por centrifugado a 3000 rpm durante 30 sgs.
2. Recocido de la resina durante 15 min a 80°C .
3. Insolación con luz U.V. a través de la máscara correspondiente durante 20 sgs., mediante un alineador Karl Suss MJB3.
4. Revelado 90 sgs. aproximadamente.
5. Lavado en H_2O D.I.
6. Endurecimiento de la resina 30 min a 120°C .
7. Ataque del Al descubierto por la resina. Baño de $\text{PO}_4\text{H}_3 + \text{NO}_3\text{H} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ a 35°C . Velocidad aproximada del ataque $1\mu / \text{min}$.
8. Lavado en H_2O D.I.
9. Eliminación de la resina en acetona.

Las máscaras definidas incluyen tres geometrías diferentes para las capacidades MOS:

- i) Estructura circular de 1 mm^2 con anillo de guarda.
- ii) Estructura en forma de pala de $4 \pi + 1 \text{ mm}^2$ y de $\pi + 1 \text{ mm}^2$, ambas con anillo de guarda.
- iii) Estructura en "L" de 5 mm^2 y de 17 mm^2 , ambas con anillo de guarda.

La figura III.2 muestra un dibujo de estos tres tipos de estructura.

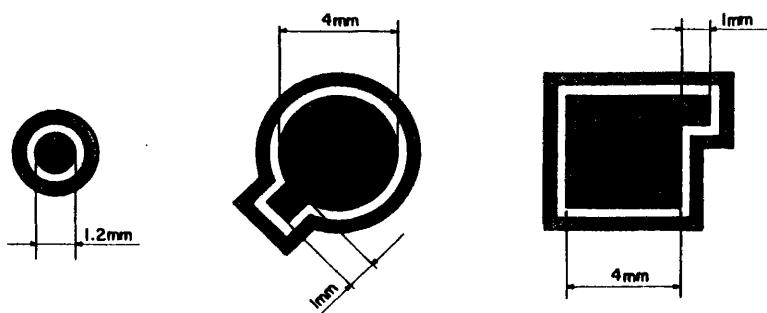


Fig. III.2. Geometrías del electrodo metálico utilizadas en las muestras MOS

Se han escogido estas superficies tan grandes para poder medir las corrientes en el óxido en rangos relativamente altos. Sin embargo, se ha utilizado a veces, y siempre que las muestras no estuvieran destinadas a medidas de corrientes (para medidas $C(V)$ en HF, homogeneidad, cartografías C_{ox} , etc....) otras dos máscaras realizadas en el LETI (Grenoble), una con motivos cuadrados de $400 \times 400 \mu^2$, $100 \times 100 \mu^2$ y $50 \times 50 \mu^2$ y otra con motivos circulares de 1 mm^2 de superficie provistas de anillo de guarda.

III.5. RECOCIDOS

Los recocidos a que se han sometido las obleas en su proceso de formación han sido de dos tipos:

- i) Recocido a alta temperatura en el mismo horno de oxidación y al acabar esta (POA = post oxidation anneal) cuyo fin es una redistribución de las especies oxidantes.
- ii) Recocido a baja temperatura, hasta 400°C , después de la metalización y la definición de geometrías con el proceso de fotograbado (PMA = post metallization anneal).

El PMA en absoluto lo consideramos incluído en los procesos tecnológicos de preparación de las muestras, mientras que el POA, cuando lo ha habido, sí.

Los recocidos post-metalización se han hecho en un horno análogo al de oxidación (sin el doble tubo) y/o en la misma célula de medidas $I(T)$, cuya estructura es similar a la de un horno.

Los gases utilizados han sido N_2 , Ar, He y "Forming" (mezcla de H_2 y N_2 al 15%).

Las temperaturas utilizadas han variado entre 150 y 400°C aunque en algunas ocasiones y empleando el "Forming" se han efectuado recocidos a 500°C . La máxima temperatura está limitada por la posible difusión del Al a través del SiO_2 .

(*) Es importante reducir al máximo el contenido en H_2O , debido a la influencia que ésta tiene sobre la oxidación (I-1-6).

de

C A P I T U L O I V .

RESULTADOS EXPERIMENTALES E INTERPRETACION

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES E INTERPRETACION

IV.1. CINETICA DE CRECIMIENTO

La teoría más aceptada (1) sobre la formación del óxido de silicio térmicamente crecido, y que se desarrolló en el apartado I.1.2, supone que la concentración del agente oxidante en el óxido de silicio varía linealmente con el espesor. La ley de crecimiento que se obtiene de esta forma es parabólica. Sin embargo, los resultados experimentales (figura I.3) indicaban un crecimiento diferente para temperaturas inferiores a 1020°C. Se han ensayado distintas explicaciones que permitan ajustar las medidas experimentales a esta ley, independientemente de la temperatura. Una de ellas consiste en variar los parámetros A y B de la ley de crecimiento obligándoles incluso a que sean función de la profundidad del óxido crecido (7), lo que daría lugar a un simple ajuste matemático y la ley dejaría por tanto de ser parabólica.

Se ha demostrado, (2), que el agente oxidante puede presentarse bajo la forma iónica O^- , O_2^- y $O_2^{=}$. Esto, y el perfil de oxidación que hemos medido mediante sonda iónica, nos ha llevado a formular un nuevo modelo de crecimiento térmico del óxido de silicio (80).

Ecuaciones de la Oxidación

En la figura IV.1. se representa (en escala semilogarítmica) la intensidad del isótopo O^{+17} en función de la profundidad x_o correspondiente al perfil obtenido mediante sonda iónica de un óxido crecido a $1200^{\circ}C$ durante 1000 min. Este perfil está de acuerdo con el medido por retrodispersión por P. OFFERMAN (43).

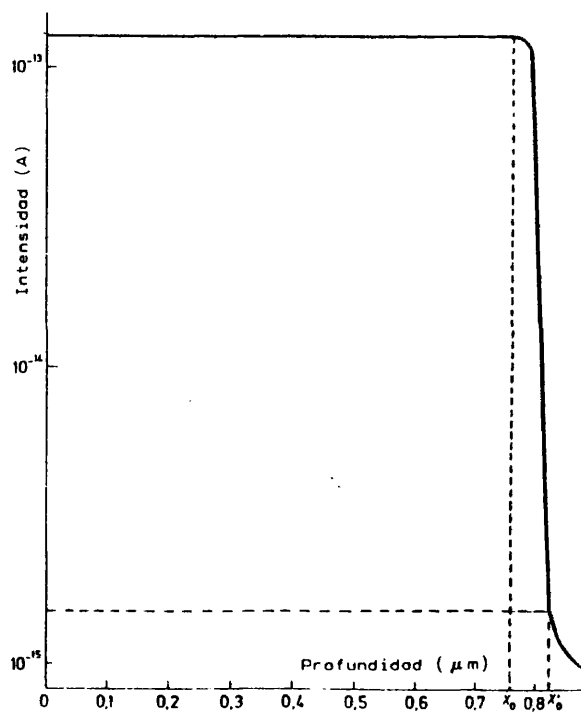


Fig. IV.1. Análisis iónico del perfil de O^{+17} en el SiO_2

En él se observa que la concentración de oxígeno es constante en el óxido, mientras que en la interfase varía.

En el perfil de oxidación que se esquematiza en la figura

IV.2, basado en uno experimental, y para un cierto tiempo de oxidación t_o , podemos distinguir tres zonas bien definidas en la dirección del flujo oxidante:

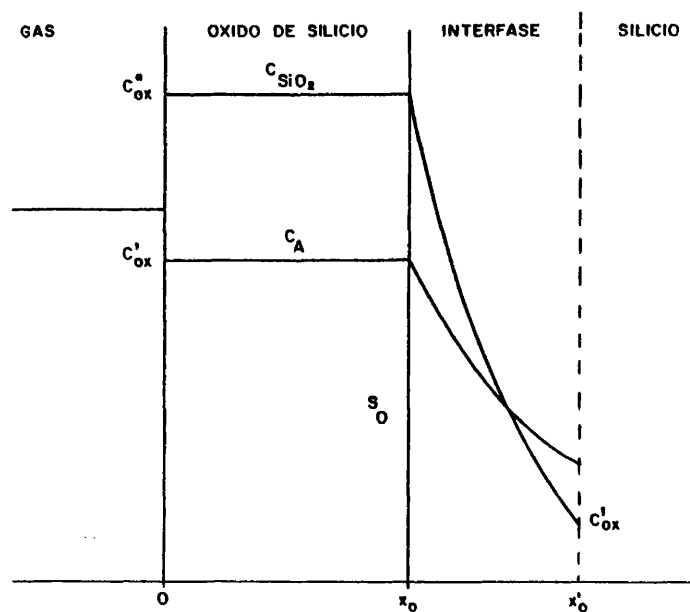


Fig. IV.2. Esquema del modelo de oxidación propuesto.

- i) La primera, donde el SiO_2 está saturado y tiene una concentración constante, C_{ox}^* .
- ii) La segunda, la interfase Si-SiO_2 , donde la concentración de óxido disminuye.
- iii) La tercera es el sustrato de silicio puro.

Como la composición química en la primera zona no cambia para tiempos posteriores a t_0 , y la temperatura y la presión son constantes, se verifica la ley de acción de masas y por tanto la concentración del agente oxidante C_A debe ser constante.

La profundidad de la zona de óxido de silicio es x_0 y el espesor de la capa de interfase es $x'_0 - x_0$, donde x'_0 es la profundidad a la cual la concentración de SiO_2 vale C_{ox}^1 . C_{ox}^1 es la concentración mínima de SiO_2 en la interfase. Valores típicos de estos parámetros son $C_{ox}^* = 2.2 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ y $C_{ox}^1 = 10^{18}/\text{cm}^3$.

Para calcular la dependencia del espesor variable x_0 con el tiempo, supongamos un sustrato de silicio puro que se ha oxidado durante un tiempo t_0 , y que continúa oxidándose durante un tiempo Δt mientras el agente oxidante se difunde a través del óxido y reacciona en la interfase. La concentración de óxido en las proximidades de la superficie S_0 aumentará hasta alcanzar el valor de saturación C_{ox}^* , y el punto x_0 sufrirá un desplazamiento hacia la derecha del diagrama.

Este fenómeno puede describirse por una ecuación de continuidad unidimensional para el oxidante. En el punto x_0 será

$$\frac{\partial C_A(x_0, t)}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A(x_0, t)}{\partial x_0^2} - f(C_A, \frac{\partial C_A}{\partial x_0}) \quad (\text{IV.1})$$

donde C_A es la concentración de agente oxidante, D_A es el coeficiente de difusión del agente oxidante en el punto x_0 del óxido de silicio, y f representa la concentración del agente oxidante que en la unidad de tiempo desaparece por reaccionar con los átomos de silicio.

Por otra parte, la cantidad de óxido de silicio que en el tiempo Δt ha crecido a partir del punto x_0 es igual a la can-

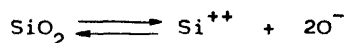
tividad del agente oxidante que pasa a través del plano $x = x_0$,
(1). Si F_A es el flujo del agente oxidante en $t = t_0$, podemos escribir

$$F_A \Delta t = N^* \Delta x_0 = - D_A \frac{\partial C_A (x_0, t)}{\partial x_0} \Delta t \quad (\text{IV.2})$$

N^* es la concentración de SiO_2 en el punto x_0 . En el límite, cuando $\Delta t \rightarrow 0$

$$\frac{dx_0}{dt} = - \frac{D_A}{N^*} \frac{\partial C_A (x_0, t)}{\partial x_0} \quad (\text{IV.3})$$

Para resolver la ec. (IV.1) hay que calcular la función f , que depende de la naturaleza electroquímica del agente oxidante y del tipo de reacción que haya en la interfase. A partir de estudios estructurales (81), parece que la reacción más probable sea la disociación de la molécula de SiO_2 ,



De acuerdo con los resultados experimentalmente obtenidos de la dependencia del espesor de SiO_2 crecido para distintas presiones del gas oxidante (Figura IV.4), se deduce que el agente oxidante que se difunde a través del óxido es único. Sin embargo, la dependencia del espesor con la temperatura justifica dos tipos de reacciones distintas de este agente con el silicio, en la interfase $\text{SiO}_2\text{-Si}$. Por tanto supondremos que, a partir de una determinada temperatura, debido al aumento de choques entre los iones O^- , se forma la molécula ionizada O_2^- en la interfase. Vamos a considerar por tanto, dos tipos de reacciones en la interfase para la formación del SiO_2 .

Hay pues un único agente oxidante que se difunde a través del óxido. Este es el ión O^- , pero con dos formas de oxidar al silicio de la interfase: como O^- y como O_2^- .

A continuación analizaremos los dos casos.

1. El que oxida es el ión O^- . En éste caso dos iones O^- deben reaccionar con el silicio, y f representa la variación de la concentración de iones O^- con el tiempo. Suponemos que f es proporcional a

i) el gradiente de concentración de iones O^- , G_1 , que atraviesa la superficie en la unidad de tiempo

$$G_1 = \frac{\partial C_A(x_o, t)}{\partial x_o} \quad (IV.4)$$

ii) la velocidad térmica, \bar{v}_A , del agente oxidante en el cristal.

iii) la probabilidad, W_A , de que dos iones O^- se encuentren en el mismo punto.

Si n_A es el número de iones O^- que atraviesa la unidad de superficie en la unidad de tiempo

$$n_A = D_A \frac{\partial C_A(x_o, t)}{\partial x_o} S_o \Delta t \quad (IV.5)$$

y, N_1 es el número de átomos de silicio que hay en la unidad de volumen de la interfase, se tiene que

$$N_1 = \bar{v}_A N S_o \Delta t \quad (IV.6)$$

y por tanto el término w_A se escribe

$$w_A = \left(\frac{n_A}{N_1} \right)^2 = \frac{D_A^2}{\bar{v}_A^2 N^2} \left(\frac{\partial C_A(x_o, t)}{\partial x_o} \right)^2 \quad (\text{IV.7})$$

iv) la probabilidad, α_A , de que esos iones reaccionen con el silicio

$$\alpha_A = \alpha_o \exp(-E_A/kT) \quad (\text{IV.8})$$

donde E_A es la energía necesaria para que los dos iones O^- reaccionen con el silicio, sucesivamente ($Si^{++} + O^- \rightarrow Si^+O$; $Si^+O + O^- \rightarrow SiO_2$).

Entonces

$$f_1 = - \lambda G_1 \bar{v}_A w_A \alpha_A$$

y teniendo en cuenta las ec. (IV.4 - IV.8) se podrá escribir

$$f_1 = - \frac{\lambda D_A^2}{\bar{v}_A N^2} \left(\frac{\partial C_A(x_o, t)}{\partial x_o} \right)^3 \alpha_o \exp(-E_A/kT) \quad (\text{IV.9})$$

Como se ha supuesto que la concentración del agente oxidante es constante en el punto x_o

$$d C_A(x_o, t) = 0 \rightarrow \frac{\partial C_A(x_o, t)}{\partial x_o} dx_o + \frac{\partial C_A(x_o, t)}{\partial t} dt = 0 \quad (\text{IV.10})$$

de donde

$$\frac{\partial C_A(x_o, t)}{\partial t} = - \frac{\partial C_A(x_o, t)}{\partial x_o} \frac{dx_o}{dt} \quad (\text{IV.11})$$

Teniendo en cuenta (IV.9) y (IV.11), la ec. (IV.1) queda

$$- \frac{\partial C_A(x_o, t)}{\partial x_o} \frac{dx_o}{dt} = D_A \frac{\partial^2 C_A(x_o, t)}{\partial x_o^2} + \frac{\lambda D_A^2}{\bar{v}_A N^2} \left(\frac{\partial C_A(x_o, t)}{\partial x_o} \right)^3 \alpha_o \exp(-E_A/kT) \quad (IV.12)$$

que con (IV.3) y haciendo operaciones se reduce a

$$\frac{d^2 x_o}{dt^2} + \frac{\lambda N^{*2}}{\bar{v}_A N^2 D_A} \alpha_o \exp(-E_A/kT) \left(\frac{dx_o}{dt} \right)^4 = -\frac{1}{D_A} \left(\frac{dx_o}{dt} \right)^3 \quad (IV.13)$$

Definiendo los parámetros δ y μ como

$$\delta = \frac{\lambda \alpha_o}{\bar{v}_A D_A} \left(\frac{N^*}{N} \right)^2 \exp(-E_A/kT) \quad (IV.14)$$

$$\mu = \frac{1}{D_A}$$

la ecuación (IV.13) se escribe

$$\frac{d^2 x_o}{dt^2} + \delta \left(\frac{dx_o}{dt} \right)^4 = -\mu \left(\frac{dx_o}{dt} \right)^3 \quad (IV.16)$$

suponiendo que $\delta \gg \mu$, el término $\mu (dx_o/dt)^3$ es despreciable frente a $\delta (dx_o/dt)^4$, y (IV.16) puede escribirse como

$$\frac{d^2 x_o}{dt^2} = - \delta \left(\frac{dx_o}{dt} \right)^4 \quad (IV.17)$$

Haciendo el cambio de variable $dx_o/dt = u$ e integrando con la condición $u^{-1}=0$ para $t=0$ se obtiene

$$u^{-3} = 3 \delta t \quad (IV.18)$$

y deshaciendo el cambio queda

$$\left(\frac{dx_o}{dt} \right)^{-3} = 3 \delta t \quad (IV.19)$$

La integración de (IV.19), con $x_o=0$ en el instante inicial, da directamente la expresión del espesor de óxido en función del tiempo

$$x_o = \left(\frac{8}{9} \delta \right)^{-1/3} t^{2/3} \quad (IV.20)$$

Por tanto, cuando el ión O^- es el que oxida al silicio, el espesor de óxido aumenta con la potencia $2/3$ del tiempo.

2. El que oxida es el ión O_2^- . En este caso el valor de la función f es

$$f = - \lambda \bar{v}_A G_1 W_A = - \frac{\lambda D_A}{N} \left(\frac{\partial C_A(x_o, t)}{\partial x_o} \right)^2 \quad (IV.21)$$

donde suponemos que la probabilidad de que ocurra la reacción $Si^{++} + O_2^- \longrightarrow SiO_2$, es la unidad.

La ecuación (IV.1) queda

$$\frac{\partial C_A(x_o, t)}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A(x_o, t)}{\partial x_o^2} + \frac{\lambda D_A}{N} \left(\frac{\partial C_A(x_o, t)}{\partial x_o} \right)^2 \quad (IV.22)$$

Siguiendo el mismo desarrollo que en el caso anterior, se obtiene la ecuación

$$\frac{d^2 x_o}{dt^2} = -\gamma \left(\frac{dx_o}{dt} \right)^3 \quad (IV.23)$$

con

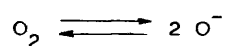
$$\gamma = \frac{1}{D_A} \left(1 + \frac{\lambda N^*}{N} \right)$$

y haciendo un cambio de variable semejante e integrando, se obtiene

$$x_o = \left(\frac{\gamma}{2} \right)^{-1/2} t^{1/2} \quad (IV.24)$$

En este caso, cuando el que oxida es el ión O_2^- , se obtiene una ley parabólica.

Para oxidaciones en las que la presión del gas oxidante sea distinta de la atmosférica, se obtiene que el espesor del óxido crecido es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la presión, independientemente de la temperatura. En efecto, en la interfase gas-óxido donde se produce la disociación del O_2 según



se verifica que

$$C_{O^-} \sim \sqrt{C_{O_2}} \quad y \quad p C_{O_2}^{atm} \sim C_{O_2}^p$$

siendo C_A^{atm} la concentración de A a la presión atmosférica y C_A^p la concentración de A a la presión p.

Por tanto

$$C_{O^-}^{atom} \sim (p)^{-1/2} C_{O^-}^p$$

Teniendo en cuenta esta relación, para una presión p distinta de la atmosférica, la ec. (IV.3) se escribe

$$\frac{dx_o}{dt} = - \frac{D_A}{N^*} p^{-1/2} \frac{\partial C_A(x_o, t)}{\partial x_o} \quad (IV.25)$$

con lo que las ec. (IV.17) y (IV.23) quedan, dependiendo de que sea el ión O^- ó el ión O_2^- el que oxide al silicio,

$$\frac{d^2 x_o}{dt^2} = \delta p^{-3/2} \left(\frac{dx_o}{dt} \right)^4 \quad (IV.26)$$

$$\frac{d^2 x_o}{dt^2} = - \gamma p^{-1} \left(\frac{dx_o}{dt} \right)^3 \quad (IV.27)$$

e integrando se obtiene la expresión del espesor del óxido en función del tiempo para una presión p

$$x_o = \left(\frac{8}{9} \delta \right)^{-1/3} p^{1/2} t^{2/3} \quad (IV.28)$$

$$x_o = \left(\frac{\gamma}{2} \right)^{-1/2} p^{1/2} t^{1/2} \quad (IV.29)$$

El espesor, independientemente de la temperatura de oxidación es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la presión.

Resultados y Discusión

Con la tecnología descrita en el Capítulo III, se han realizado oxidaciones en el margen de temperaturas 910-1300°C, para comprobar las leyes de crecimiento predichas por el modelo. Se han oxidado sustratos de Si tipo N (111), óptica y químicamente pulidos, durante varios intervalos de tiempo en oxígeno seco (contenido en H₂O inferior a 1 ppm) a presión normal. El flujo de gas oxidante fué de 1.5 l/min. Los espesores se han medido con el elipsómetro automático que hemos construído y cuyas características se explicaron en el apartado II.1.3.1.

La representación del espesor x_o de SiO₂ crecido a varias temperaturas en función del tiempo (figura IV.3), presenta dos - pendientes diferentes en el margen de temperaturas estudiado. Para temperaturas inferiores a 1000°C, la pendiente, calculada por el método de los mínimos cuadrados, es 2/3 (exactamente 0.65 ± 0.2), mientras que a temperaturas superiores a 1100°C la pendiente, calculada por el mismo método es 1/2 (exactamente 0.48 ± 0.1)

Se han realizado oxidaciones a presiones diferentes de la atmosférica utilizando mezclas O₂/N₂, (figuras IV.4), pudiéndose comprobar que el espesor de óxido crecido es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la presión para todas las temperaturas, y que respecto del tiempo se siguen verificando las leyes 2/3 y 1/2 según sea el valor de la temperatura de oxidación.

El cambio de la ley de oxidación podemos explicarlo mediante un cambio en la naturaleza electroquímica del oxidante al reaccionar con los átomos de silicio. Mientras que a temperaturas

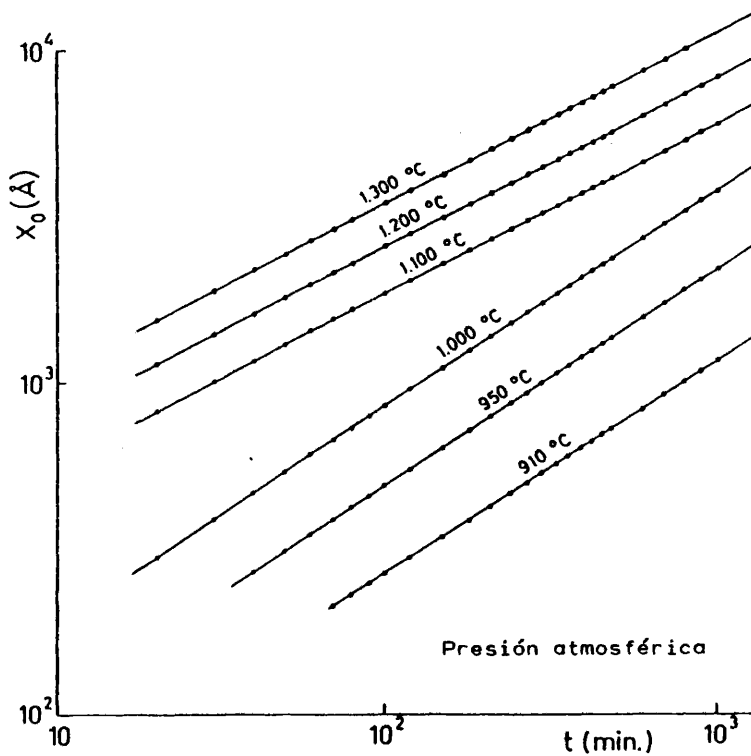


Fig. IV.3. Espesor de óxido en función del tiempo a presión atmosférica y varias temperaturas (medidas experimentales)

inferiores a 1020°C (aproximadamente) son dos iones O^- los que oxidan sucesivamente al silicio, por encima de esta temperatura, en la interfase Si-SiO_2 se forma la molécula ionizada O_2^- , y ésta es la que oxida al silicio. Por otra parte, el hecho de que el espesor sea directamente proporcional a la raíz cuadrada de la presión, independientemente de la temperatura, refuerza la suposición hecha de que el agente que se difunde en el SiO_2 es único: el ión O^- .

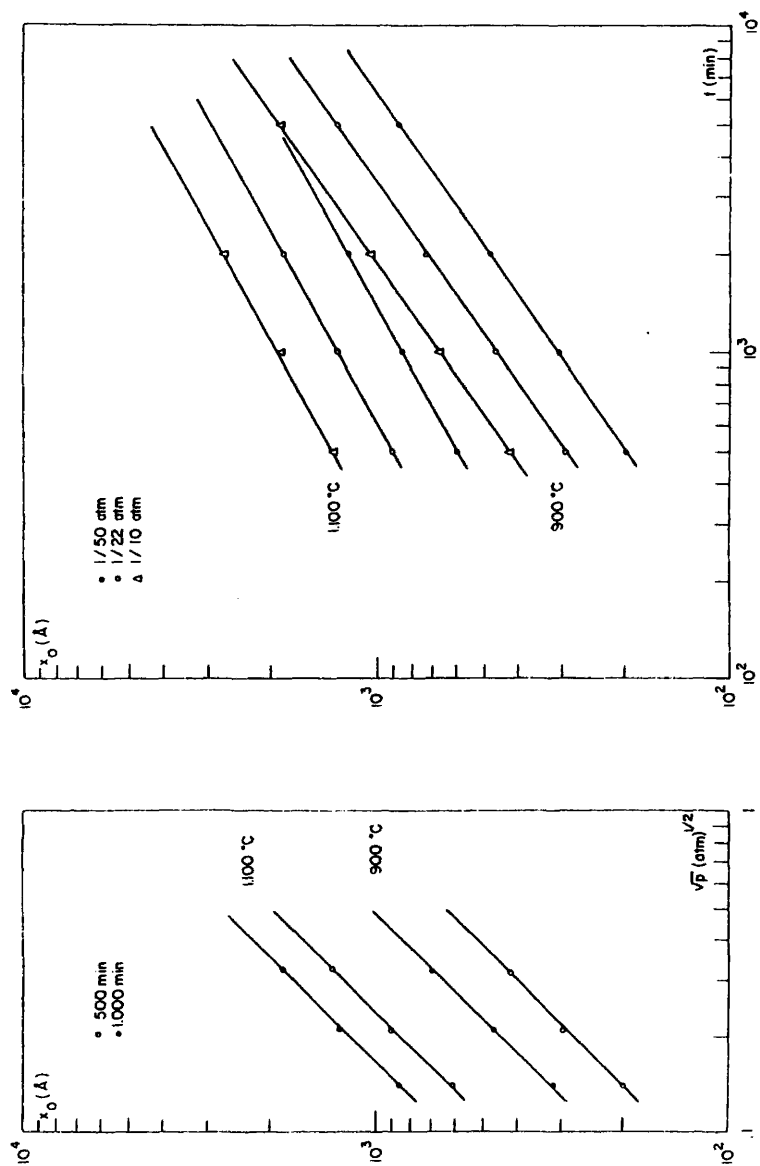


Fig. IV.4. Espesor de óxido en función del tiempo a varias presiones y temperaturas (medidas experimentales).

Según este modelo, el oxígeno molecular reaccionaría en la superficie del óxido para crear dos iones O^- que difundiendo a través del óxido se dirigen a la interfase, donde dependiendo de la temperatura, oxidan al silicio de distinta manera (figura IV.5)

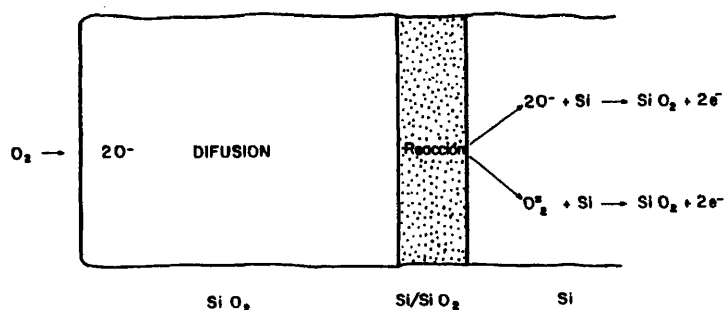


Fig. IV.5. Mecanismo de oxidación según el método propuesto.

Por otro lado, usando la expresión de Arrhenius con el valor de D , se tiene:

$$x_o = A \cdot t^{2/3} \exp \left(\frac{E_A + E_A^*}{3 kT} \right) \quad (IV.30)$$

$$x_o = B \cdot t^{1/2} \exp \left(\frac{E_A^*}{2 kT} \right) \quad (IV.31)$$

donde A y B son constantes y E_A^* la energía de difusión del ión O^- en el SiO_2 .

Identificando estas ecuaciones con los resultados experimentales deducidos de la figura IV.3, obtenemos :

$$(E_A + E_A^*)/3 = 1.5 \text{ eV} \quad (\text{IV.32})$$

$$E_A^* / 2 = 0.6 \text{ eV} \quad (\text{IV.33})$$

La ec. (IV.33) da un valor de la energía de activación del coeficiente de difusión del O^- en el SiO_2 de 1.2 eV, valor comprendido entre el dado por NORTON (82), 1.17 eV y el dado por WILLIAMS (83), 1.26 eV.

De la ec. (IV.32) se obtiene E_A que sería la energía global necesaria para que los dos iones O^- reaccionen sucesivamente con el silicio.

Debido al bajo valor de la energía de activación del coeficiente de difusión del agente oxidante en el SiO_2 , y a que éste se difunde sin intercambiar iones con la red (4), se cree que la difusión tiene lugar por defectos intersticiales cargados positivamente.

IV.2. COMPOSICION QUIMICA Y LEY DE CRECIMIENTO DE LA INTERFASE Si-SiO₂

Con objeto de estudiar la variación en la composición química de la región de transición y su ley de crecimiento, (84), se han oxidado sustratos de Si de tipo N (100) y (111) en O₂ seco (contenido en H₂O inferior a 1 ppm) hasta tener espesores de óxido comprendidos entre 5000 Å y 3 µm. Las temperaturas de oxidación han sido 970 y 1100°C y los tiempos han variado de uno a doce días.

La investigación de la composición química de la interfase se ha realizado mediante análisis en el SEM - EDAX descrito en el capítulo II.

La figura IV.6 es una microfotografía SEM de la sección transversal de un óxido de silicio de ~ 2 µm, crecido sobre un sustrato (111). De izquierda a derecha se observa el sustrato de silicio, la interfase y el óxido. La medida de la variación de la concentración de átomos de silicio realizada simultáneamente con EDAX se ha hecho en dirección perpendicular a la interfase. La línea blanca oscilante representa la concentración relativa de silicio a través de la línea de barrido del microscopio electrónico. Las líneas blancas anchas que hay a la izquierda son líneas de fractura. La precisión máxima en la escala horizontal viene delimitada por los 200 Å de diámetro del spot del haz de electrones, y la de la escala vertical, debido a la ondulación de la superficie puede estimarse en ± 12%.

En algunas muestras se ha observado una cierta ondulación de unos 2 µm de período. Algunos autores han encontrado una interfase ondulada analizando por TEM muestras con una película ultra fina de SiO₂ (85). Sin embargo, como este efecto no lo hemos observado en todas las muestras, creemos que la ondulación puede

deberse a distorsiones producidas durante el exfoliado, no estando relacionado con el proceso de crecimiento.

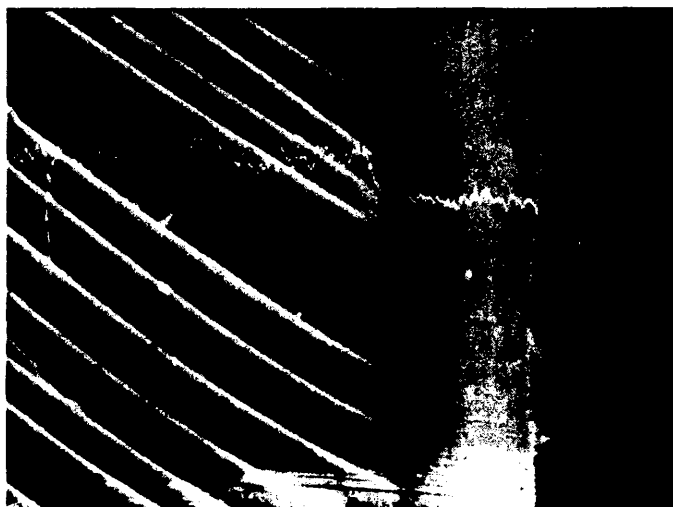


Fig. IV.6. Fotografía SEM de un óxido de silicio de 2 μm .
(sección transversal)

La línea blanca de la figura anterior y que indica la concentración de silicio, se ha representado en la figura IV.7 para mayor claridad. La zona plana que aparece en la región central - de la interfase corresponde a una fórmula química SiO . En esta región la concentración de Si por unidad de superficie es aproximadamente 1.1×10^{15} átomos/ cm^2 . Este resultado está de acuerdo con el obtenido por RAIDER y cols., (86) en un óxido ultrafino estudiado por fotoelectrones producidos por rayos X (XPS). La composición del óxido en las otras zonas de la región de transición es SiO_x , con $.5 < x < 2$, y coincide con la obtenida -

por GRUNTHAMMER y cols. (49), como se vió en la Tabla I.1.

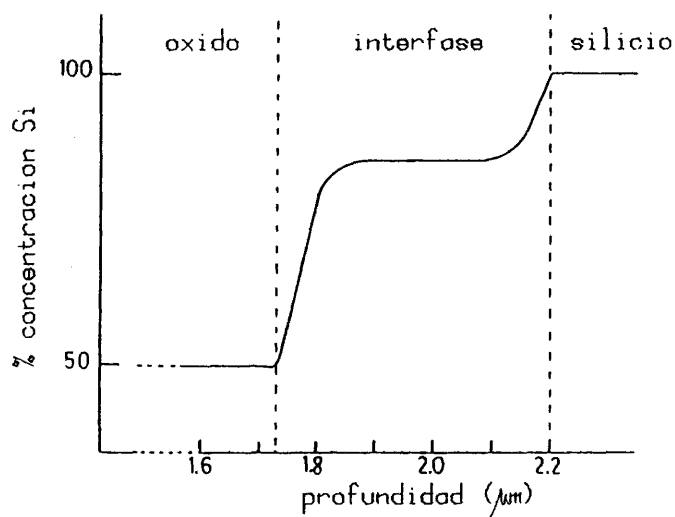


FIGURA IV.7

El espesor de la capa de óxido SiO_2 se ha medido sistemáticamente mediante "Talystep", elipsometría y SEM-EDAX. Hemos encontrado diferencias de espesor según el método, debidas a la existencia de la interfase que tiene una especial importancia por tratarse de óxidos muy gruesos.

La anchura de la interfase se ha medido a partir de las líneas de barrido paralelas que se observan en la pantalla en un análisis SEM-EDAX y que indican un cambio en la composición. En la Tabla IV.1 se dan los espesores del óxido, x_o , y de la interfase, x_i , para cinco muestras de Si (111) oxidadas a 970°C .

SEM - EDAX		ELIPSOMETRO	TALYSTEP
x_i (Å)	x_o (Å)	x_o (Å)	x_o (Å)
1.900	8.400	9.620	10.600
3.000	12.500	13.890	15.300
4.800	17.800	19.760	23.700
5.100	20.100	22.620	25.200
7.200	28.400	31.640	35.100

Tabla IV.1

Como ya se ha señalado, y a la vista de los resultados experimentales de la Tabla IV.1, la importancia de la interfase en los óxidos gruesos es notable, así como su influencia sobre el valor del espesor de óxido medido dependiendo del método utilizado. Recordemos que cada uno de estos métodos "ve" el espesor del óxido de silicio según un principio diferente.

- El talystep mide el escalón SiO_2 -Si producido al atacar el óxido con una disolución de HF (ver apartado II.1.1). El ácido ataca al óxido, independientemente de su concentración (ataca por tanto también a la interfase), dejando al descubierto el sustrato de silicio.

- En elipsometría, el espesor de la película de óxido se obtiene a partir de la medida del efecto de la reflexión sobre el estado de polarización de la luz asumiendo que el índice de refracción del SiO_2 (función de la composición química) es constante.

Los espesores medidos por elipsometría son inferiores - en un 10% aproximadamente a los medidos por Talystep.

- En el análisis EDAX, el espesor del óxido se mide a partir de la variación de la concentración de átomos de silicio en la muestra. Esta medida permite también conocer la anchura de la interfase.

Relacionando estas medidas con el esquema SiO_2 -Región de Interfase - Si, y admitiendo que la anchura de la interfase solo es medible mediante el análisis SEM-EDAX, podemos concluir que:

- El Talystep "ve" globalmente el óxido y la interfase.

- El elipsómetro mide el óxido y parte (36 - 60%) de la interfase (hasta una profundidad en que el índice de refracción es la media aproximada del de SiO_2 y del Si - parte real) (*).

El espesor medido por Talystep coincide con el medido por SEM-EDAX ($x_o + x_i$) dentro de un error de \pm (0 - 4.6%)

De la Tabla anterior también se observa que en el caso de oxidaciones largas, la ley de crecimiento ($1/2$ y $2/3$) del óxido es la misma que la encontrada para óxidos delgados, (80).

Conviene insistir en los resultados obtenidos mediante análisis SEM-EDAX en la región de la interfase.

- En cuanto a la cinética de crecimiento se ha observado que es análoga a la del óxido crecido a la misma temperatura. Es decir que:

. a 970°C la ley de crecimiento obedece a la expresión $x_o = A t^{2/3}$

. a 1100°C la expresión es $x_o = B t^{1/2}$

Hay por tanto una relación estrecha entre el espesor de la interfase y el del óxido.

- La composición química de la interfase corresponde a un óxido de silicio SiO_x con $.5 < x < 2$, existiendo en la región central de la interfase una zona plana de fórmula SiO . La existencia de ésta fase SiO , también encontrada por otros autores (47, 101), refuerza la teoría del modelo de oxidación térmica presentado en el apartado IV.1 de ser el ión O^- el agente que se difunde a través del óxido.

IV.3. CARACTERIZACION ELECTRICA DE LA INTERFASE

Con la tecnología descrita en el Capítulo III y con objeto de caracterizar eléctricamente la interfase, hemos realizado diversas estructuras MOS, cuyas características mostramos en la Tabla IV.2.

Aunque en todo momento se puede volver sobre esta tabla para saber el tipo de sustrato, condiciones de oxidación, ... hacemos notar que en la mayoría de las muestras el nombre de la misma encierra la suficiente información para conocer sus notas más características y que a continuación explicamos:

- La temperatura de oxidación (900, 1000 ó 1100°C) está indicada por el número que precede a la letra N ó P con: 9, 10 u 11.

- El tipo de sustrato se indica a continuación con N ó P. Si esta letra va acompañada de un 1 significa que la orientación es (111); si la orientación es (100) no se pone nada.

- Después del tipo de sustrato y separado de este por un guión hay dos letras. La primera que se refiere a la oxidación, puede ser O, E ó C y significa:

- O - la oxidación ha sido en O₂ seco (99'9999)
- E - la oxidación en O₂ seco ha ido precedida de una limpieza previa de la plaqueta en HCl/Ar o HCl/N₂ dentro del tubo de oxidación ("etching").
- C - la oxidación ha sido en ambiente de HCl.

La segunda letra se refiere a la metalización, que puede ser mediante cañón de electrones, señalado con B, o por evaporación térmica, señalada con M.

NOMBRE	SUSTRATO	OXIDACION			METALIZACION		
		Tipo-Orient.	Dopage(at/cm ³)	"etching" T(°C)	Oxidación		
					Ambiente	POA	Cañón e ⁻ Evp. térm.
11N-CB	N (100)	(1.5-1.8)x10 ¹⁵	x	1100	HCl/O ₂	Ar/O ₂	x -
11N-EB	N (100)	(1.5-1.8)x10 ¹⁵	x	1100	O ₂	Ar/O ₂	x -
11N-OB	N (100)	(1.5-1.8)x10 ¹⁵	-	1100	O ₂	Ar/O ₂	x -
11N-CM	N (100)	(1.5-1.8)x10 ¹⁵	x	1100	HCl/O ₂	Ar/O ₂	x -
11N-EM	N (100)	(1.5-1.8)x10 ¹⁵	x	1100	O ₂	Ar/O ₂	x -
11N-OM	N (100)	(1.5-1.8)x10 ¹⁵	-	1100	O ₂	Ar/O ₂	x -
9N-CB	N (100)	(1.4-1.6)x10 ¹⁵	x	900	HCl/O ₂	N ₂ /O ₂	x -
9N-OB	N (100)	(1.4-1.6)x10 ¹⁵	-	900	O ₂	N ₂ /O ₂	x -
9N-CM	N (100)	(1.4-1.6)x10 ¹⁵	x	900	HCl/O ₂	N ₂ /O ₂	x -
9N-OM	N (100)	(1.4-1.6)x10 ¹⁵	-	900	O ₂	N ₂ /O ₂	x -
10N-CB	N (100)	(.8-1) x 10 ¹⁵	x	1000	HCl/O ₂	N ₂	x -
10N1-CB	N (111)	(1.8-2) x 10 ¹⁴	x	1000	HCl/O ₂	N ₂	x -
10N1-CM	N (111)	(1.8-2) x 10 ¹⁴	x	1000	HCl/O ₂	N ₂	x -

Tabla IV.2

IV.3.1. Características eléctricas primarias

La caracterización eléctrica de la interfase de las muestras realizadas se ha llevado a cabo adquiriendo las curvas $C(V)$ en alta y baja frecuencia. A partir del desplazamiento de la curva $C(V)$ -HF experimental respecto de la teórica, se ha calculado la carga que hay en la interfase, N_{int} , y de la curva $C(V)$ -BF se ha obtenido la distribución de estados en la banda prohibida así como la densidad de éstos en el centro del gap, N_{ss} , criterio generalmente usado (como ya se dijo en el apartado II.2.1.3) como indicación de la densidad de estados de la interfase, aún cuando puede no ser representativo de la densidad total.

De los valores de N_{int} y N_{ss} de las muestras realizadas (figuras IV.8a y IV.8b) se constata la fuerte influencia que tiene el proceso de metalización sobre la densidad de carga de la interfase. En efecto, las curvas quasi-estáticas de las muestras metalizadas con el cañón de electrones son quasi-planas, indicando una gran densidad de estados en la interfase. Debido a esto, la curva $C(V)$ -HF experimental no es paralela a la teórica, y el valor calculado de N_{int} debe interpretarse como poco fiable según los casos, como ya se indicó en el apartado II.2.1. Los rayos X producidos al incidir el haz de electrones del cañón sobre el blanco (Al), para evaporar el metal de esta manera, dañan la interfase, produciendo un aumento considerable de estados, como han señalado diversos autores (87).

El hecho de que la muestra 11N-EB tenga menor carga en la interfase y menor número de estados que la 11N-OB y 11N-CB nos hace pensar que quizá, por su colocación durante el proceso de metalización, haya recibido menor dosis de radiación o/y que la limpieza ("etching") de la plaqueta es crítica.

Respecto a la muestra 11N-EM creemos que ha habido una contaminación en alguna etapa de su realización, que justifica-

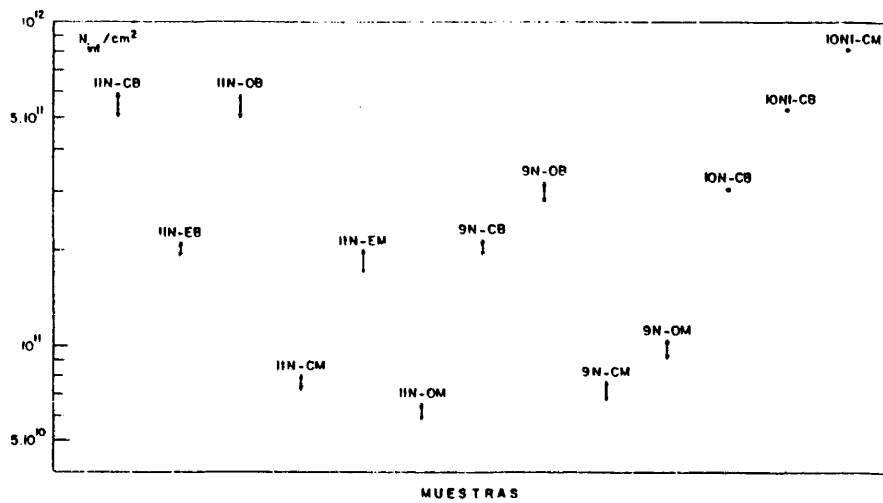


FIGURA IV.8a

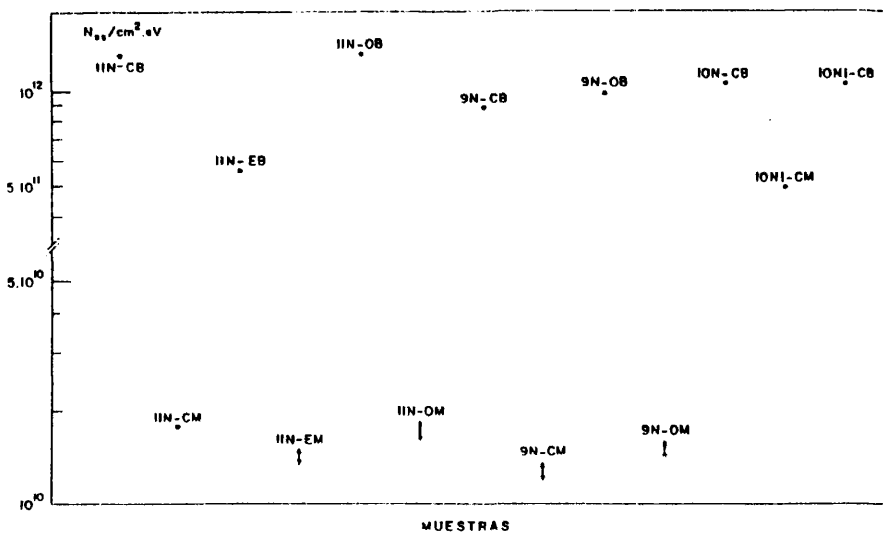


FIGURA IV.8b

ría el anormalmente elevado valor de N_{int} .

En las muestras 10N1-CM y 10N1-CB, realizadas sobre sustratos de orientación (111), la influencia de los rayos X es menor. Aunque se han repetido las capacidades MOS con las mismas características y los resultados obtenidos han sido análogos, queremos confirmar con mayor seguridad este hecho. Por otra parte, este resultado es justificable teniendo en cuenta que la carga fija del óxido depende de la orientación cristalina del sustrato (38) y que en el Si (111), que es la mayor, puede ser tal que enmascare el daño producido por los rayos X.

IV.3.2. Recocido térmico a baja temperatura (PMA)

No nos referimos en éste apartado al recocido que se realiza una vez concluida la oxidación del silicio, en el mismo tubo de oxidación y a la misma temperatura o POA (Post Oxidation Anneal), sino al que se realiza cuando la estructura MOS está ya acabada, - es decir, después de la metalización y del proceso de fotograbado, llamado PMA (Post Metallization Anneal), y que por ello debe realizarse a temperatura baja, compatible con el metal (88).

Hemos constatado dos fenómenos que caracterizan la influencia del recocido a baja temperatura:

- un recocido en flujo de gas inerte, a una temperatura y durante un tiempo, produce un desplazamiento de la curva C(V) experimental hacia la teórica, indicando una disminución de carga en la interfase.

- sin embargo, un recocido prolongado, en determinadas condiciones, puede provocar una degradación, que se traduce por un aumento de la carga de la interfase llegando incluso a veces a

producir una deformación de la curva $C(V)$.

Los resultados experimentales caracterizan estos dos fenómenos, en función de los parámetros del proceso.

Se han sometido varias muestras a recocidos sucesivos, entre 200 y 500°C durante distintos tiempos, en ambientes de Ar, N₂ y forming gas (H₂ + N₂, 15%). Con este estudio se pretende:

1. Observar el comportamiento de cada muestra, tratando de justificar el resultado de acuerdo con las características del óxido.
2. Discutir la necesidad de ésta operación para mejorar la carga de la interfase.
3. Determinar las condiciones de temperatura y duración de tratamiento óptimos.

Los recocidos se han efectuado en un horno HERAEUS especialmente apto para trabajar a estas temperaturas con los gases mencionados. La temperatura ha estado en todo momento controlada en un margen de $\pm 1^\circ\text{C}$ a través de un termopar de Pt-PtRh 10%. El flujo de gas de barrido ha sido de 1.5 l/min.

Cada una de las veces que la muestra se ha sometido a un tratamiento térmico caracterizado por un tiempo t_i y una temperatura T_j , se han obtenido las curvas $C(V)$ en HF y BF antes y después del tratamiento con objeto de caracterizar la evolución de la carga en la interfase.

En las figuras IV.9 - IV.11 se indican los resultados obtenidos con las muestras estudiadas. En ellas, se representa en escala semilogarítmica o lineal la carga en función del tiempo de tratamiento para cada temperatura. Sobre el eje vertical, para $t=0$, se indica el estado inicial de carga de la muestra.

Los valores de la carga obtenidos han variado entre $+10^{12}$ y $-10^{12}/\text{cm}^2$ según las distintas muestras. A veces el valor arrojado por la medida C(V) ha llegado a ser 10^9 e incluso 10^8 . En estos casos, puesto que la sensibilidad de la medida es del orden de 10^{10} , se ha asignado dicho valor a la carga, tomando por tanto como valor "cero" de carga el $\pm 10^{10}$.

En las figuras IV.9 se muestra la variación de carga de la interfase de las muestras oxidadas a 900 y 1100°C y metalizadas con el cañón de electrones para distintos tiempos y temperaturas de tratamiento.

Para las muestras 11N, los tratamientos, en ambiente de Ar, han sido sucesivos según la siguiente secuencia:

- i) a 200°C : 15, 30 y 60 minutos
- ii) a 250°C : 15, 30, 60 y 120 minutos
- iii) a 300°C y 350°C la misma secuencia que a 250°C

Para las muestras 9N, los tratamientos, también en ambiente de Ar y sucesivos han sido:

- i) a 200°C : 15, 30, 60 y 120 minutos
- ii) a 250°C : 15, 30, 60, 60 y 120 minutos
- iii) a 300°C y 350°C la misma secuencia que a 200°C

Se observa una disminución inicial de la carga de la interfase y por tanto una mejora de la estructura, hasta los 250-300°C, seguida de una degradación, ya que en la interfase aparece una carga de distinto signo, que va aumentando hasta una saturación.

La medida de la densidad de estados mediante la C(V) cuasi-estática, ha puesto de manifiesto que la mejora inicial de la interfase se debe principalmente a la disminución de los estados originados en el proceso de metalización.

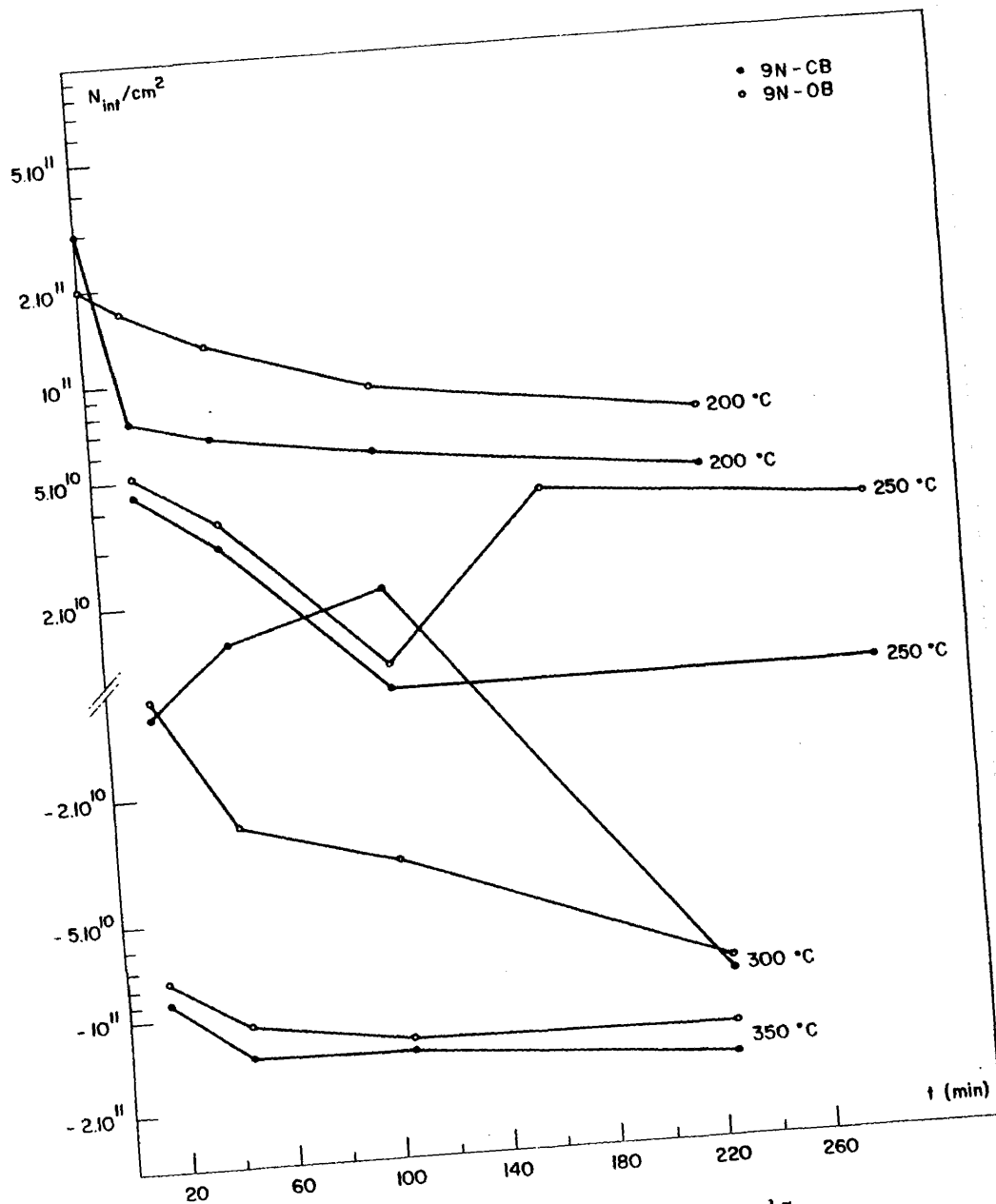


Fig. IV.9a. Variación de N_{int} con el tiempo y la temperatura de recocido.

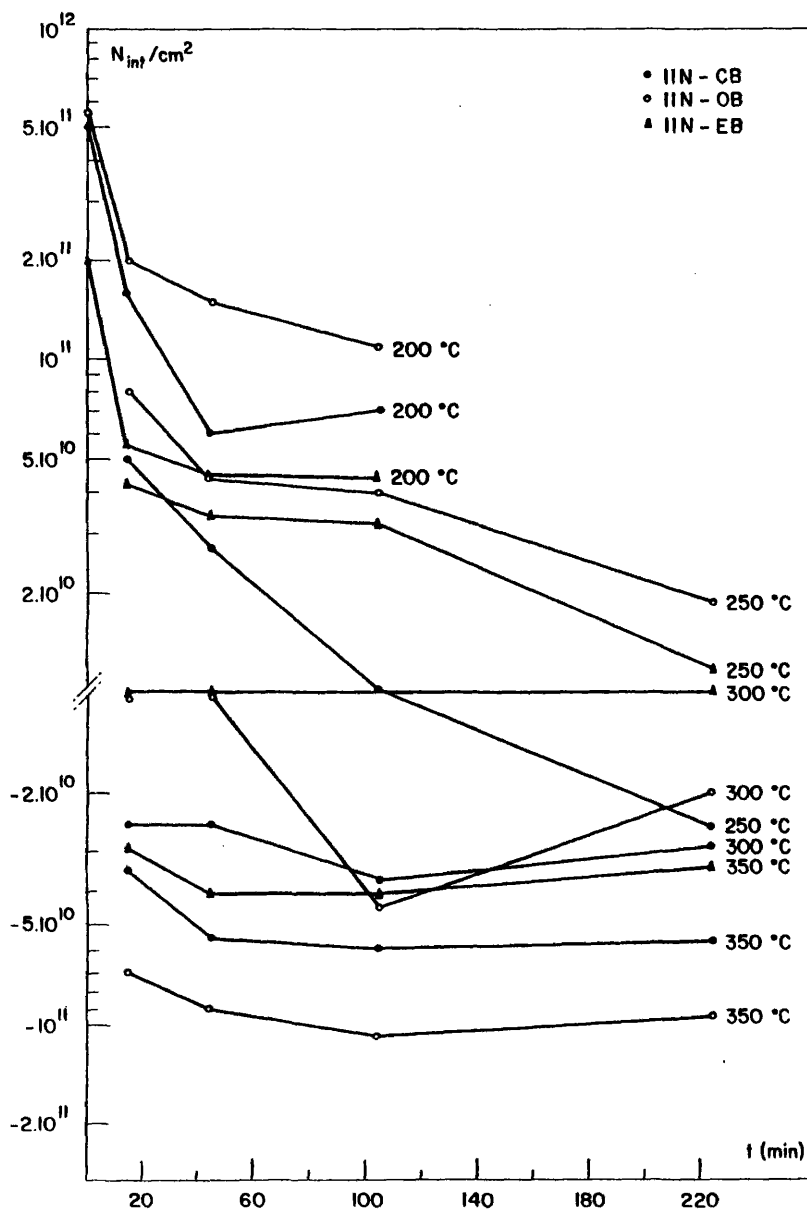


Fig. IV.9b. Variación de N_{int} con el tiempo y la temperatura de recocido.

Ya que la sensibilidad de la medida está en el margen de 10^{10} , podemos asegurar que las condiciones óptimas del tratamiento para estas muestras corresponden a los $250-300^{\circ}\text{C}$ y 30- 60 min. Tratamientos a temperaturas superiores a los 300°C dan lugar a la aparición de una carga negativa en la interfase (se explicará en el apartado IV.3.6) que incluso llega a alcanzar los $10^{11}/\text{cm}^2$.

En las muestras en las que el aluminio se ha depositado por evaporación térmica (figura IV.10), la carga de la interfase disminuye ligeramente o permanece constante para recocidos hasta $\sim 200^{\circ}\text{C}$. A temperaturas superiores, la carga crece con el tiempo de tratamiento indicando una contaminación que, es razonable pensar provenga de impurezas del filamento de wolframio empleado en la evaporación térmica.

Un comportamiento semejante de la densidad de carga de la interfase (figura IV.11) dentro de un margen más pequeño de variación, se observa en los óxidos crecidos a 1000°C sobre sustratos de orientación (111). En el óxido metalizado con el cañón la carga disminuye ligeramente con el tratamiento y en el metalizado - por evaporación térmica, la contaminación de la interfase es prácticamente nula. Como ya se ha indicado en el apartado anterior, el alto valor de la carga fija del óxido enmascara la variación de cualquier tipo de carga o estado que influya sobre la interfase.

Se ha comprobado que, para los distintos ambientes en que se ha realizado el tratamiento $-\text{N}_2$, Ar, forming gas- la evolución de la carga en la interfase no depende de la naturaleza de éste.

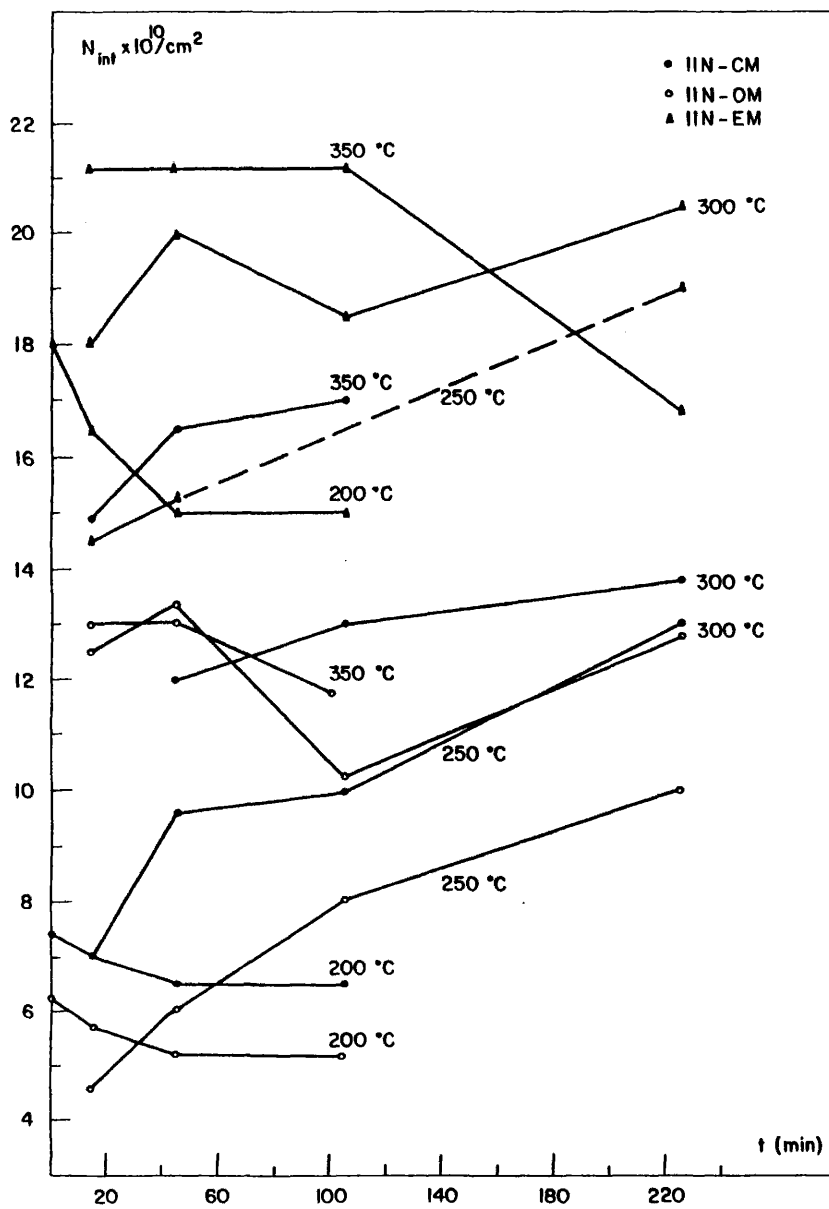


Fig. IV.10. Variación de N_{int} con el tiempo y la temperatura de recocido.

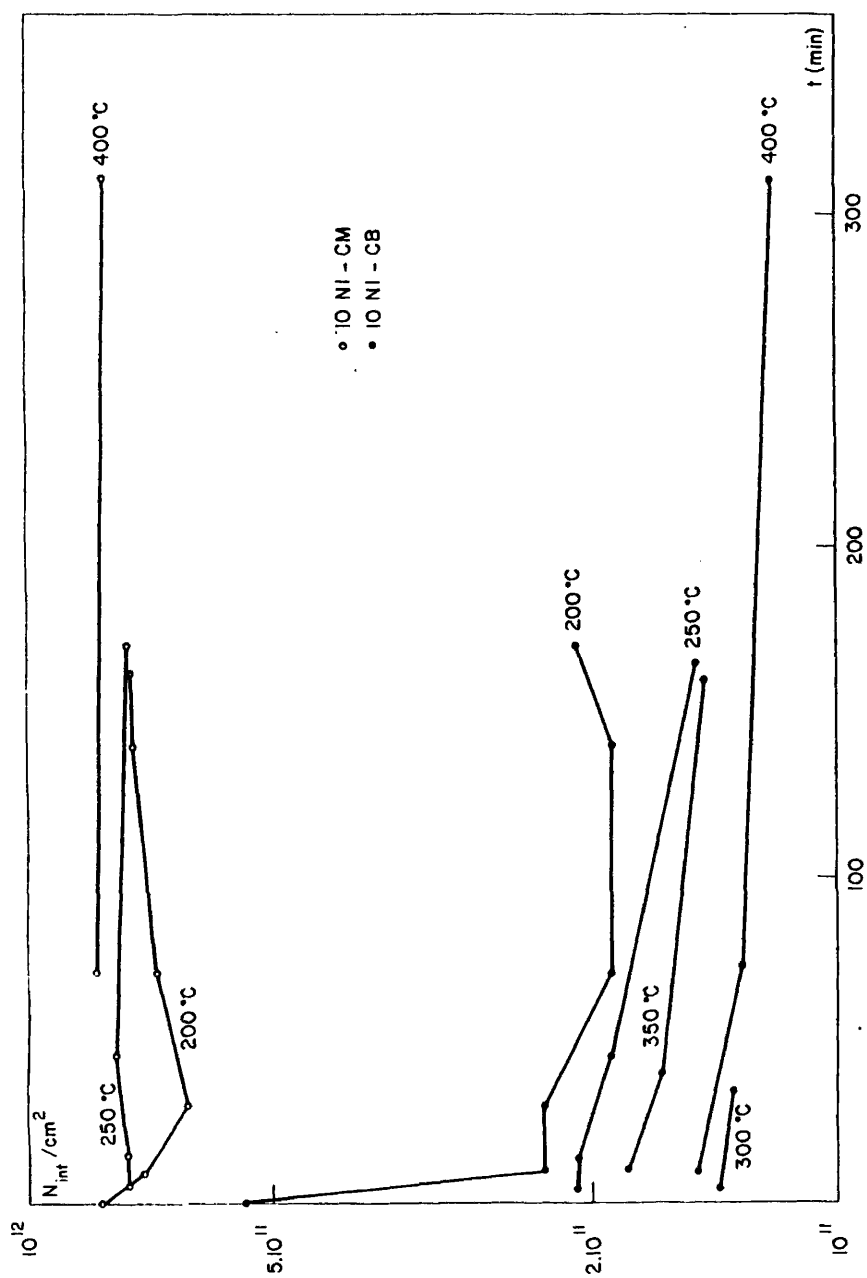


Fig. IV.11. Variación de N_{int} con el tiempo y la temperatura de recocido.

IV.3.3. Medidas TSIC

En las muestras en las que el aluminio se ha depositado mediante el cañón de electrones, el bajo valor de la corriente térmicamente estimulada y el límite de detección de nuestro picoamperímetro, no han hecho fiable las medidas. En las muestras así realizadas, el efecto de los rayos X enmascara en cierta manera la medida, ya que durante los primeros calentamientos, tanto con polarización positiva como negativa, la corriente es nula. Por eso, hemos llevado a cabo la medida de la corriente térmicamente estimulada en muestras en las que el metal se ha depositado por evaporación térmica.

Hemos encontrado experimentalmente, de acuerdo con HICKMOTT (74), que las temperaturas de los máximos disminuyen al aumentar la tensión aplicada, dando valores más pequeños de la energía de activación. Hemos comprobado que para polarización negativa basta una tensión de $-0.2V$ para que casi todos los iones atrapados en la interfase $Si-SiO_2$ salgan. Por eso, y para dañar lo menos posible las capacidades, las curvas TSIC se han obtenido habitualmente a $-2V$.

La velocidad de calentamiento ha sido de $1^{\circ}C/s$. Como ya se dijo en el apartado II.2.3.3, se ha tenido especial cuidado en que las condiciones de medida sean iguales en las distintas muestras para poder comparar resultados, aunque no siempre ha sido posible conseguirlo.

En las figuras IV.12 y IV.13 se presentan curvas TSIC típicas de las muestras 9N-OM, 11N-OM, 9N-CM y 11N-CM. En ellas se puede observar que, mientras apenas hay diferencia entre las curvas TSIC de las obleas OM y CM a $900^{\circ}C$, no ocurre lo mismo a $1100^{\circ}C$. Esto indica un comportamiento diferente del cloro según sea la temperatura de oxidación, de tal manera que no parece que

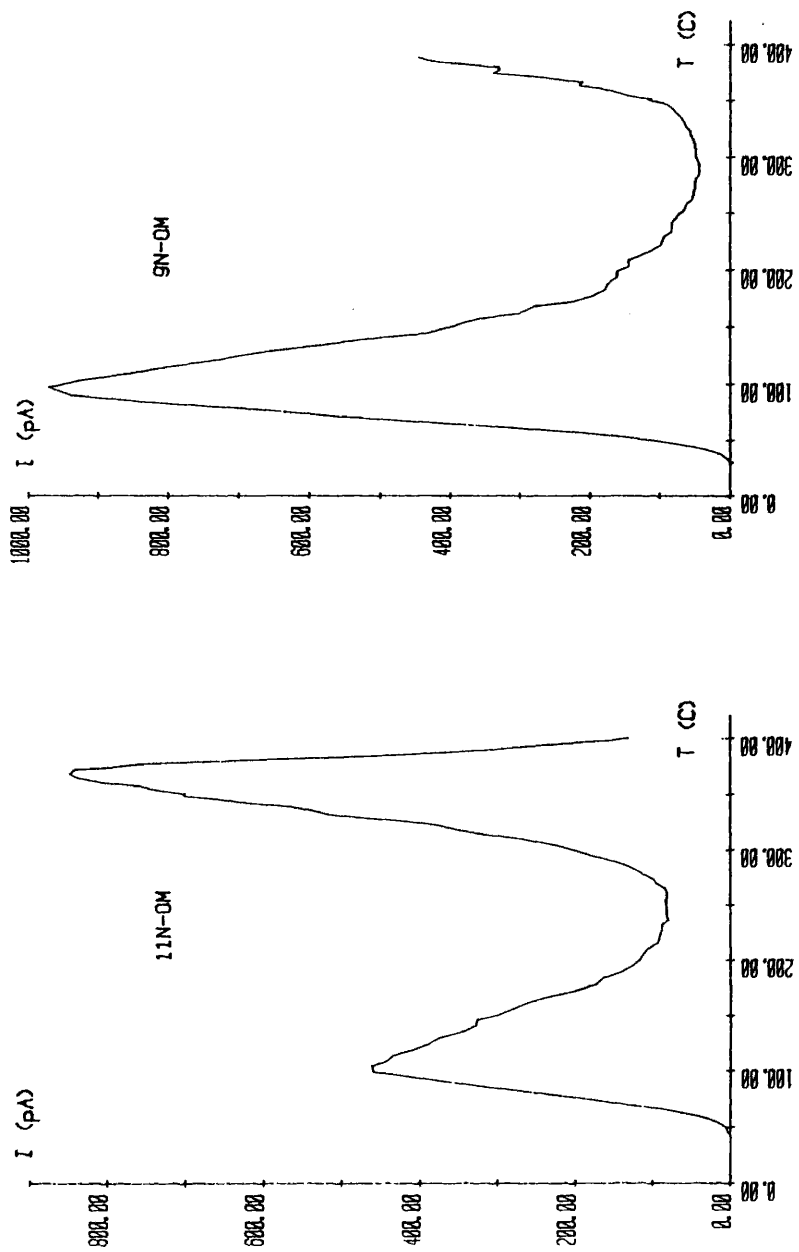


Fig. IV.12. Curvas TSIC de las muestras 11N-OM y 9N-OM

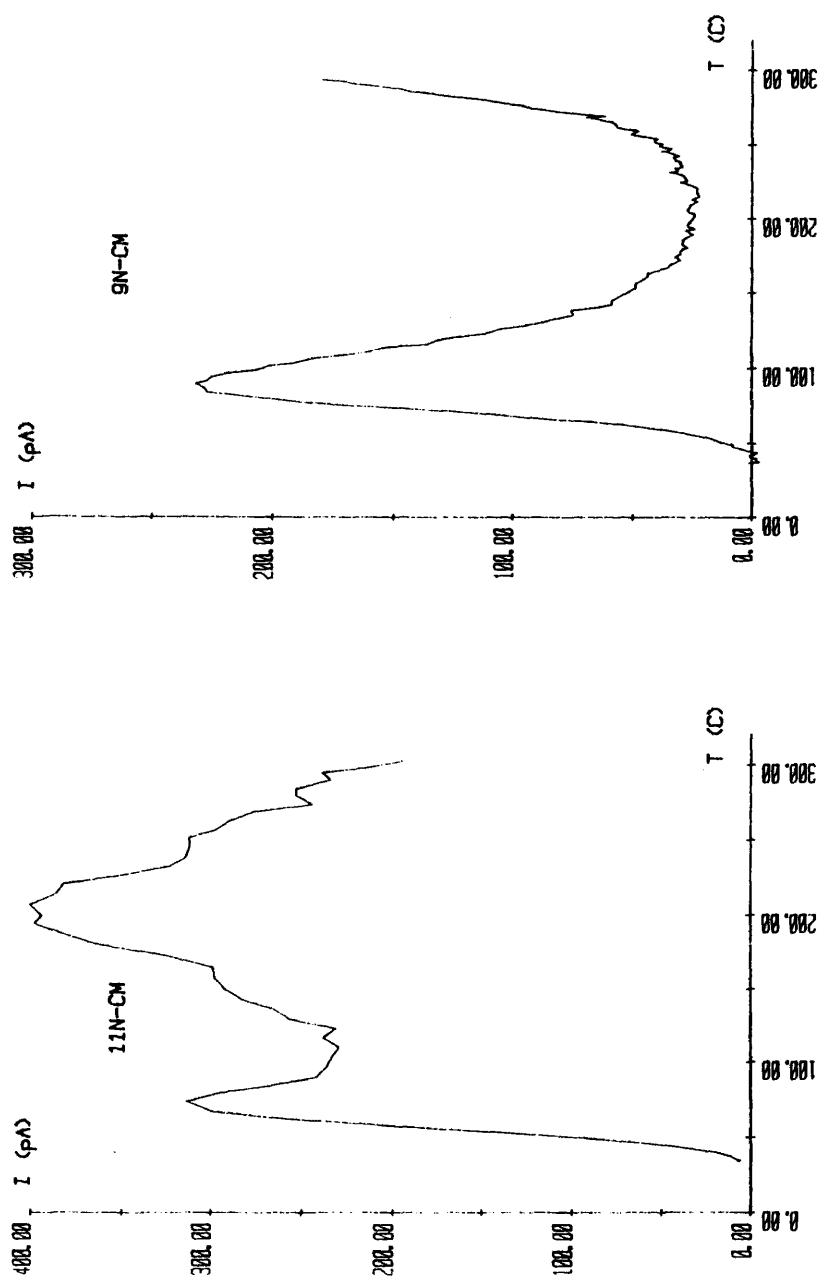


Fig. IV.13. Curvas TSIC de las muestras 11N-CM y 9N-CM

sea activo en oxidaciones a 900°C.

Se han analizado las curvas sólo en las muestras en que los procesos tienen unas energías de activación bien separadas y aceptablemente bien definidas (9N-OM, 9N-CM, 11N-OM). Los valores que se han obtenido de la energía de activación E_o y del factor pre-exponencial s , calculados a partir de las curvas experimentales, realizadas en varios dispositivos MOS de cada muestra, han sido:

$$E_o \text{ (eV)} : .60 - .69$$

$$s \text{ (s)} : 5 \times 10^6 - 6 \times 10^8$$

Estos valores son inferiores a los que habitualmente (75, 89, 90) se dan (~ 1.1 eV), pero superiores a los .44 eV obtenidos por NAUTA y cols. (57) para una tensión de -2.5 V con un óxido crecido en O_2 puro a 1200°C sobre Si (100) de tipo N y 10Ω cm. Sin embargo, hay que tener en cuenta dos consideraciones en cuanto a la interpretación física de estas constantes:

1. El valor de s parece ligeramente bajo. Una idea de los valores que s debe tomar puede obtenerse por analogía con el mecanismo de difusión intersticial en los sólidos, puesto que parece ser que éste es el mecanismo de movimiento de los iones alcalinos en el SiO_2 (75). El transporte tiene lugar por una serie de saltos, activados térmicamente, desde un lugar intersticial energéticamente posible, al siguiente. Cada uno de estos lugares puede considerarse como un pozo de potencial local, o trampa, y para que el ión se mueva a través del material, debe escapar de una trampa, salvando la barrera de potencial que la separa de la siguiente. La probabilidad de que ocurra este salto, está regida por una ecuación análoga a la ec. (II.28), con un factor de frecuencia y un término exponencial. Las medidas hechas en numerosos sólidos difundiendo varios elementos dan valores de s en el

margen $10^{10} - 10^{13}$, es decir, del mismo orden que las frecuencias de vibración de la red.

La gran diferencia con los valores calculados es difícil de entender físicamente. HICKMOTT (74), que encuentra también valores iguales e incluso menores a los nuestros, atribuye esta desviación a un rápido reatrapamiento de los iones que se acaban de emitir, dando lugar así a un valor más pequeño de s .

2. Las energías de activación calculadas para la emisión de iones Na^+ puede compararse con la energía de activación de la movilidad del sodio en las películas de SiO_2 (.63 eV según KRIEGLER y cols. (91) ó .66 según STAGG (92)). Si se pretende que el proceso no esté limitado por el movimiento del sodio en el óxido, las energías de activación de la emisión deben ser, efectivamente, mayores que .63 ó .66 eV.

Se ha ajustado (figura IV.14) la curva experimentalmente obtenida usando el valor de s generalmente utilizado ($s = 4 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$) (57, 75, 89, 90). En este caso, el valor de la energía de activación obtenido, 1 eV, está más de acuerdo con las exigencias de un proceso limitado por la emisión. Es claro que con estos valores, el ajuste a la curva experimentalmente obtenida es peor, lo que nos refuerza la opinión de que el modelo de un único nivel es aceptable a condición de suponer una distribución asimétrica de esa energía.

Antes y después de hacer cada curva TSIC, y a temperatura ambiente, se ha medido la carga de la interfase mediante la $C(V)$ en HF. Se ha podido comprobar que, tanto en las muestras oxidadas a 900°C como la oxidada a 1100°C en O_2 seco, la carga integrada bajo la curva TSIC y la calculada a partir del desplazamiento de la tensión de banda plana ($C_{\text{ox}} \cdot \Delta V$) coinciden dentro de un error de $\pm 3\%$.

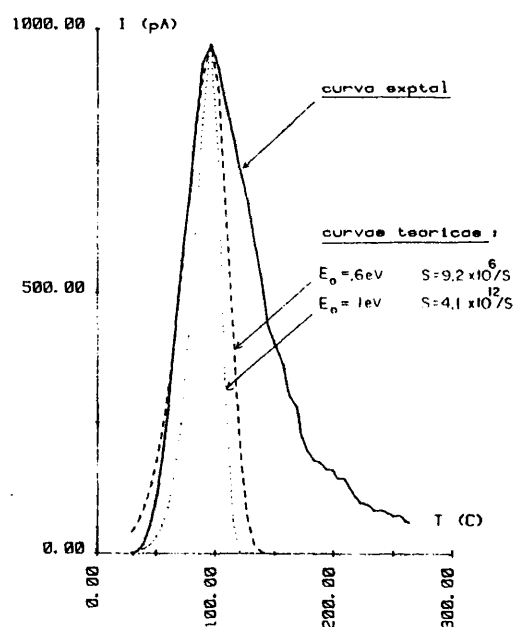


Fig. IV.14. Ajustes teóricos de una curva TSIC experimental

El comportamiento de la muestra 11N-CM, como se puede observar en la figura IV.13, es distinto. La energía de activación correspondiente a los iones Na atrapados no está bien definida y habría que hablar de una "banda de energías" o un continuo, más - que de un nivel simple.

Sometiendo esta muestra durante distintos períodos de tiempo a 140°C y $+2 \text{ V}$, se ha observado (figura IV.15) una fuerte - influencia de las circunstancias bajo las cuales ocurre el atrapamiento de los iones sobre la ocupación de los niveles. BOUDRY y col., (75), han encontrado un comportamiento semejante de las trampas en la interfase Al-SiO_2 . El fenómeno quizá se deba a que un ión inicialmente localizado en una trampa con una energía - de enlace relativamente débil, queda más fuertemente unido en la misma posición cuando está expuesto durante períodos de tiempo más largos a la misma temperatura (o a temperaturas superiores) y con un campo que se oponga a la salida del ión. Otra explicación de

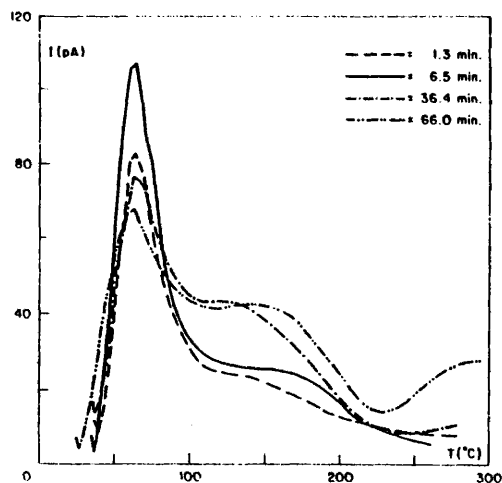


Fig. IV.15. Curvas TSIC de muestras sometidas a campo y temperatura durante varios tiempos.

este comportamiento podría ser que, los iones inicialmente capturados por trampas superficiales en el proceso de atrapamiento, - salen y se mueven lateralmente hasta ser reatrapados por trampas más profundas, cuando el período de tiempo se prolonga o se eleva la temperatura.

Además, en esta muestra se ha comprobado que la carga integrada bajo la curva TSIC y la calculada a partir del desplazamiento de la tensión de banda plana ($C_{ox} \cdot \Delta V$) no coinciden, siendo - siempre la primera superior en un 30 - 35%. Se han comprobado resultados semejantes en óxidos crecidos con HCl/O_2 (69) y con O_2 húmedo (89), resultados estos que hacen pensar que, en este caso (oxidación a $1100^\circ C$ con HCl/O_2), hay una neutralización parcial de iones móviles.

IV.3.4. Medidas TVS

Las medidas TVS realizadas en condición de quasi-equilibrio, permiten conocer el tipo y número de iones móviles que hay en el óxido. En la adquisición de la curva I-V, la velocidad - de barrido de la rampa ha sido de 50-70 mV/s. y la temperatura

ha estado en el margen 250-300°C, con lo que se puede asegurar que la carga iónica calculada a partir de la curva medida es de Na.

En la Tabla IV.3. se presentan los resultados obtenidos.

Muestra	Densidad de carga (cm ⁻³) (**)
9N - CB	(1.3 - 1.7) × 10 ¹⁶
9N - CM	(2.2 - 3.3) × 10 ¹⁷
11N - OB	(1.7 - 2.5) × 10 ¹⁶
11N - EB	2.5 × 10 ¹⁶
11N - CM	1.5 × 10 ¹⁷
11N - EM	1.25 × 10 ¹⁷

Examinando los valores de la Tabla, se ve una notable influencia del proceso de metalización sobre el contenido de impurezas. En el caso de evaporación térmica, la carga iónica es 10 veces mayor que en la metalización por cañón. Este resultado ha sido observado también por otros autores (57).

IV.3.5. Medidas SIMS

En la figura IV.16 se muestran los perfiles de sodio obtenidos por SIMS de dos obleas oxidadas a 1100°C en HCl/O₂ y metalizadas con el cañón de electrones, sin ningún tratamiento (a), y después de un recocido de 30 min. a 300°C en N₂, (b). De su examen resulta evidente la necesidad del recocido en estas estructuras y se puede apreciar la mejora que éste produce sobre el contenido en sodio de la interfase (disminuye desde 4 × 10¹⁸ a 3.5 × 10¹⁶ cm⁻³) y del volumen del óxido (de 1.5 × 10¹⁷ a -

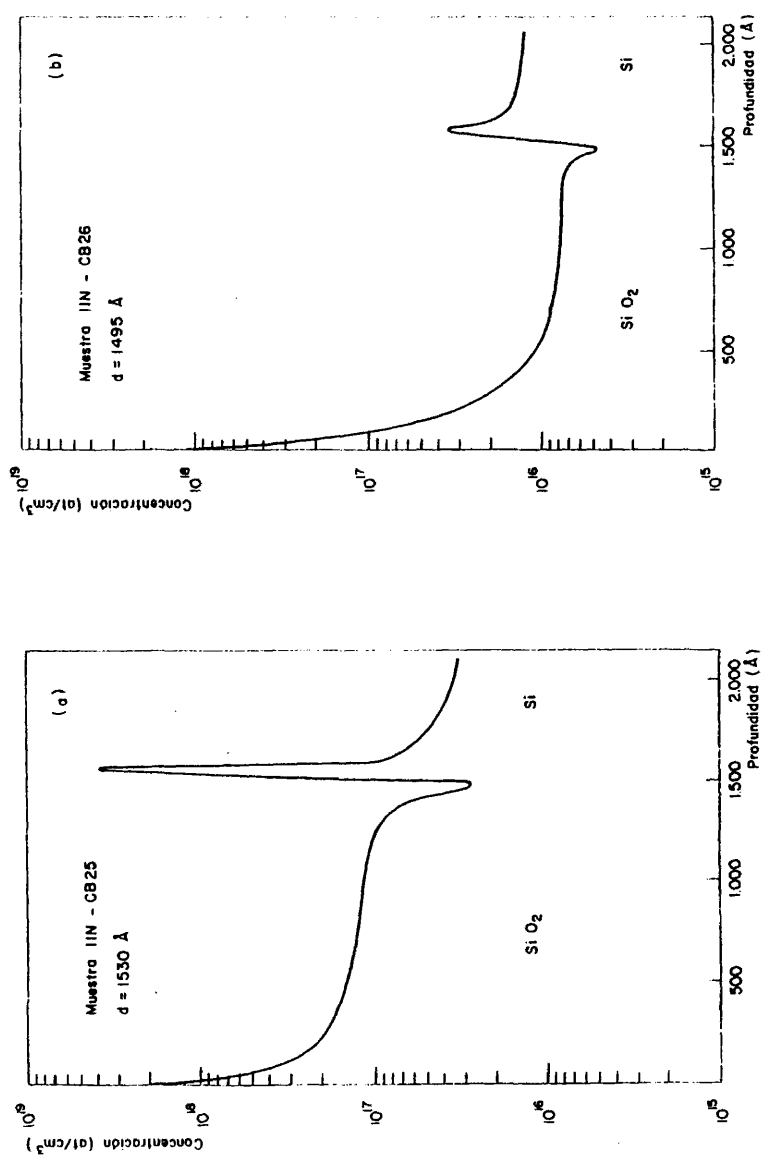


Fig. IV.16. Perfiles SIMS de sodio en muestras sin recocer (a), y recocida (b).

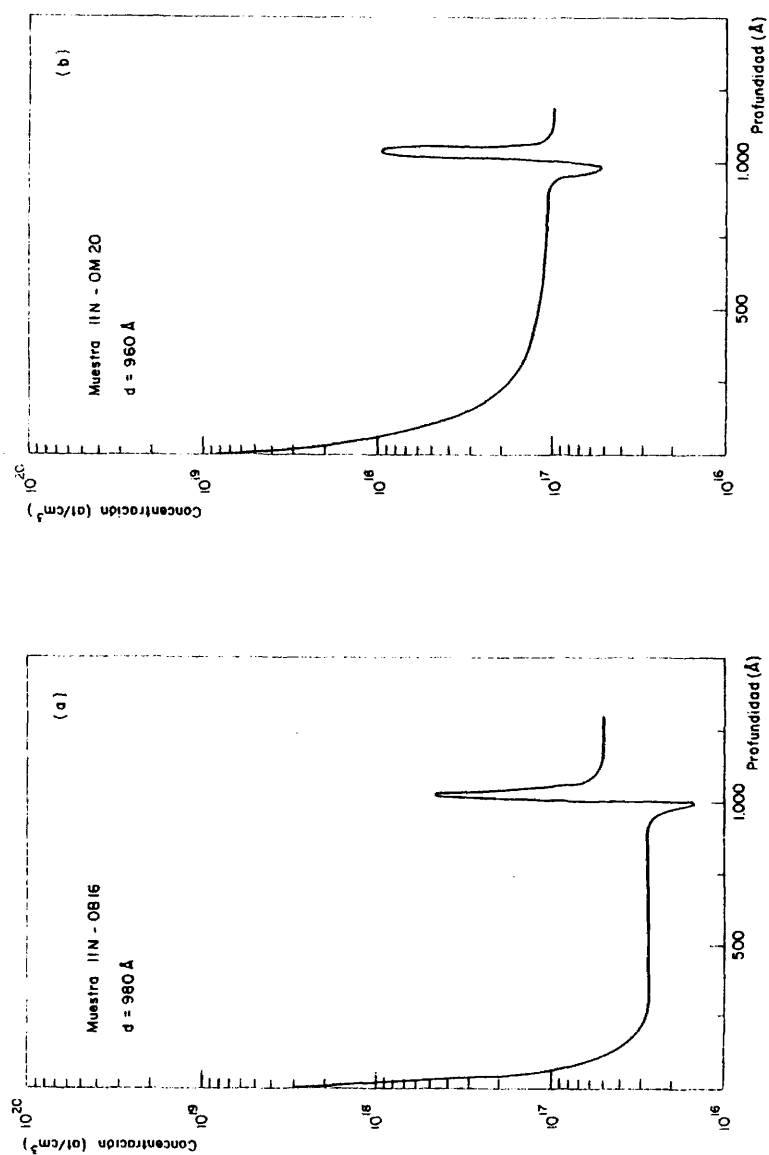


Fig. IV.17. Perfiles SIMS de sodio en muestras metalizadas con cañón (a) y con evaporación térmica (b).

$8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$).

En la figura IV.17 se presentan los perfiles de sodio obtenidos también por SIMS de una muestra oxidada a 1100°C en O_2 seco con metal depositado por evaporación térmica (b), y de otra muestra igualmente oxidada a 1100°C en O_2 seco con metal depositado por cañón de electrones y recocido posteriormente para eliminar los daños producidos por radiación X, (a). Como era de esperar se advierte un menor nivel de sodio en la segunda, tanto en la interfase ($\sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) como ($\sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Este resultado concuerda con el obtenido en medidas TVS sobre muestras análogas (ver IV.3.4).

La disminución de sodio en la interfase y en el volumen después del recocido, no es tan llamativa en la muestra 11N-OB16 (figura IV.17a) como en la 11N-CB26 (figura IV.16b). En efecto, el cloro de la atmósfera oxidante es activo a 1100°C y produce una acumulación de sodio en la interfase, que sin embargo se elimina con el recocido.

Después del tratamiento, se observa un contenido en impurezas menor en la muestra oxidada en HCl/O_2 (figura IV.16b) que en la oxidada en O_2 seco (figura IV.17a), tanto en la interfase ($\sim 3.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ frente a 5×10^{17}) como en el volumen (8×10^{15} frente a 3×10^{16}).

Puesto que en las muestras 11N-OB16 y 11N-CB25 la carga global de la interfase medida a partir del desplazamiento de la curva $C(V)$ en HF es negativa, nos inclinamos a pensar que una gran parte del sodio eliminado de la interfase procedería de las trampas, que por efecto de los rayos X rompen el par ión-trampa, quedando el valor negativo de la trampa como contribución a la carga de la interfase.

Los contenidos de sodio en el volumen de los óxidos valo-

rados por SIMS, confirman los valores obtenidos mediante las medidas TVS.

Resumiendo los resultados de los análisis realizados por SIMS con las distintas muestras, se observa un acuerdo con los estudios anteriores (IV.3.1 - IV.3.4) en cuanto a la:

- necesidad de un tratamiento térmico de las muestras metalizadas con cañón para mejorar la influencia de la interfase en el comportamiento eléctrico de la estructura MOS.

- influencia de la naturaleza del gas oxidante en las oxidaciones a 1100°C . A esta temperatura el cloro favorece la acumulación de carga iónica en la interfase. Este efecto perjudicial del cloro ha sido constatado por otros autores (106).

- influencia del proceso de metalización sobre la carga iónica del volumen de la interfase.

IV.3.6. Interpretación de Resultados

En los recocidos a baja temperatura, en los que se observó la evolución de la carga en la interfase a partir del desplazamiento de la curva $C(V)$ experimental respecto a la teórica, se hizo notar que, mientras en las muestras metalizadas con el cañón de electrones al acabar el tratamiento térmico a 350°C la carga era negativa, en las metalizadas por evaporación la carga era siempre positiva. La existencia de una carga negativa ha sido observada por otros autores (27, 39, 93, 94) que la han explicado en términos distintos. En este apartado se intenta explicar la presencia de esta carga negativa mediante un nuevo concepto de trampa.

La carga negativa no se puede atribuir exclusivamente a

los rayos X producidos durante la metalización con cañón. En efecto, en óxidos metalizados por evaporación térmica también se ha medido una carga negativa, después de haber sido térmicamente tratados en presencia de un campo eléctrico de -0.2 mV/cm. Además para asegurar esto, hemos metalizado con cañón un óxido crecido en O_2 seco. Después de eliminar el efecto de los rayos X mediante recocido (30 min a $300^\circ C$) se le ha quitado el Al y se ha vuelto a metalizar con el cañón. Después de recocer nuevamente se ha vuelto a eliminar el Al y se ha realizado una tercera metalización con cañón y posterior tratamiento. La medida de la carga en la interfase (Tabla IV.4) indica que la carga negativa no aumenta al aumentar el número de veces que la muestra ha estado sometida a la radiación lo que nos induce a descartar la influencia directa de los rayos X en la aparición de carga negativa.

	CARGA EN LA INTERFASE (/cm ²)	
	sin tratmto.	post tratmto.
Muestra metalizada 1 vez	1.05×10^{11}	-3×10^{10}
Muestra metalizada 2 veces	-1.4×10^{10}	-5×10^{10}
Muestra metalizada 3 veces	-1×10^{10}	-4×10^{10}

Tabla IV.4

Modelo de trampas iónicas

Suponemos que la trampa es un defecto en la red con carácter negativo, que está íntimamente asociado a las impurezas iónicas. La estructura de la trampa es dipolar: cuando la impureza, tipo Na^+ ó K^+ , está alojada en ella su carga es neutra, y -

cuando la impureza, activada térmicamente en presencia de un campo adecuado "sale", se origina un dipolo, contribuyendo con su carácter negativo a la carga total medida.

Las impurezas iónicas del óxido pueden estar presentes como carga móvil o como carga atrapada. En el volumen están principalmente como carga móvil, contribuyendo con su carga positiva a la naturaleza eléctrica de éste. En las interfases por el contrario, están sobre todo como cargas atrapadas neutralizando el carácter eléctrico de la trampa o sin neutralizar la trampa constituyendo un dipolo con ésta. Aunque nuestro modelo se base en un concepto distinto de la trampa, la distribución de estas en la estructura coincide con la que normalmente se considera en la literatura especializada (74).

En el concepto tradicional de trampa ésta es eléctricamente neutra (69, 74) y el ión en ella alojado sigue contribuyendo con su carácter positivo a la carga global de la interfase. Sin embargo, BOUDRY y col. (75) en el caso de óxidos clorados necesitan ya hablar de una "carga iónica neutralizada en las trampas". DIMARIA por su parte (95) habla de una trampa de tipo dipolar formada por un ión Na^+ (muy próximo a la interfase) y los electrones que éste atrae desde el volumen del Si a la superficie.

Si la estructura de la trampa está íntimamente asociada a la impureza iónica se debe a su relación en el origen. En efecto, parece que las trampas se originan en la interfase Si-SiO_2 durante el crecimiento del óxido, debido a la presencia de iones alcalinos.

Caracterización de las trampas

El parámetro principal que caracteriza la trampa es la -

energía necesaria para que el par trampa-ión se polarice.

El método específico de caracterizar las trampas y medir su energía de activación es la medida de la corriente térmicamente estimulada. En la curva TSIC se observa el estado de carga de la trampa (neutro o negativo): sólo se mide corriente - cuando la trampa se carga. La primera observación que tenemos que hacer es que, el nuevo modelo de trampa no invalida en absoluto - la medida TSIC, que no sólo sigue siendo válida, sino que creemos encuentra una interpretación más correcta.

Matemáticamente la corriente termoiónica se describe (como se vió en II.2.3.1) mediante la expresión

$$I(t) = -q \frac{d n(t)}{dt} = q n(t) s \exp (-E_o/kT)$$

que es la ecuación que describe un proceso de emisión.

En el caso de que el ión alojado en la trampa saliese de ésta por la energía comunicada y se moviese a través del óxido - hasta la interfase contraria, como admiten varios autores, la corriente medida estaría formada por una corriente termoiónica más una corriente de emigración (debida al campo). Es evidente que entonces, para que el proceso no esté limitado por el movimiento del sodio en el óxido, se requiere que la energía de activación de la emisión sea mayor que .66 eV, y de ahí que se imponga - (75) la elección del valor del factor preexponencial s , que dé esos valores de E_o .

Además, si se acepta que los iones "salidos" de las trampas se mueven y, por la acción del campo se dirigen a la interfase contraria, es lógico que la misma carga que se mueve en un sentido se mueva en el sentido contrario al cambiar el signo de

la polarización aplicada, si no se quiere tener una acumulación de carga en una de las interfases. Sin embargo, en nuestras medidas hemos obtenido valores de la carga atrapada en la Al-SiO_2 unas 2 ó 3 veces mayores que la atrapada en la Si-SiO_2 . Este último resultado es perfectamente explicable con nuestro concepto de trampa, en el que no hay movimiento de iones de una interfase a la otra sino simple polarización del par trampa-ión.

El hecho de que los $100-120^\circ\text{C}$ y -2V en las muestras con energías de activación bien definidas, sean suficientes para la salida de los iones de las trampas, nos induce a pensar en energías de activación menores que los valores que habitualmente se dan ($\sim 1.1 \text{ eV}$).

Admitiendo pues, que los iones atrapados no se mueven a través del óxido (los del volumen sí se pueden mover), se habrían salvado esas dos dificultades. Para justificar el bajo valor de s tendríamos que acudir a un rápido reatrapamiento de los iones recién emitidos, como hacen otros (74).

Teniendo en cuenta que la carga fija del óxido no varía en los tratamientos a baja temperatura, los cambios de carga de la interfase se reparten principalmente entre la carga de los estados, la carga móvil y la carga de las trampas.

Cuando las trampas están llenas, su contribución a la carga de la interfase es nula, midiéndose entonces fundamentalmente la carga fija del óxido, la de los estados y la móvil, todas ellas positivas. Cuando las trampas se vacían, calentando en presencia de un campo adecuado, su contribución a la carga de la interfase es de carácter negativo, y su valor se obtiene a partir de la curva TSIC experimental. Teniendo en cuenta que la carga fija no se ve afectada por este tratamiento (38), la variación de la carga de la interfase se reparte entre la carga de los estados y de los iones móviles, existiendo cierta influencia entre iones, trampas

y estados (96). Por el momento no sabemos cuál es la evaluación de cada una de estas cargas por separado, y ésto sería un tema - interesante de estudio.

Por último, si la presencia de carga negativa en la interfase la atribuimos a la existencia de trampas, tenemos que admitir que en las muestras metalizadas con el cañón de electrones (en las que se ha medido una carga negativa sin observarse las trampas como ya se indicó en el apartado IV.3.3) los rayos X producidos, además de introducir estados en la interfase, tienen una acción - directa sobre el dipolo ión-trampa. Esta acción consistiría en la ruptura del par ión-trampa, contribuyendo así la trampa siempre - con su carga negativa.

Teniendo en cuenta esto, queda claro que el óxido HCl/O_2 - metalizado con cañón es más estable que los otros, sin embargo, - habría que disminuir y controlar el contenido en cloro de la atmósfera oxidante para que la estructura MOS fuese estable.

Anulación de la carga negativa

Para comprobar la tesis que hemos evocado sobre la formación de las trampas causantes de la aparición de carga negativa en curvas $C(V)$ -alta frecuencia de muestras recocidas termicamente y que pensamos tiene su origen en la existencia de impurezas de gran movilidad, tipo Na, K, etc., hemos realizado algunas muestras de capacidades MOS efectuando un "gettering" de fósforo (107) in situ, limpiando previamente el tubo mediante una mezcla de - $\text{ClH} - \text{N}_2$ (15%) durante 50 minutos a 1100°C y eliminando los restos de esta mezcla por barrido de Ar durante una hora. Asimismo y para esta experiencia se colocaron nuevos los filtros de las - conducciones de gases utilizadas.

La oxidación térmica se hizo a 1050°C en atmósfera de O_2

194

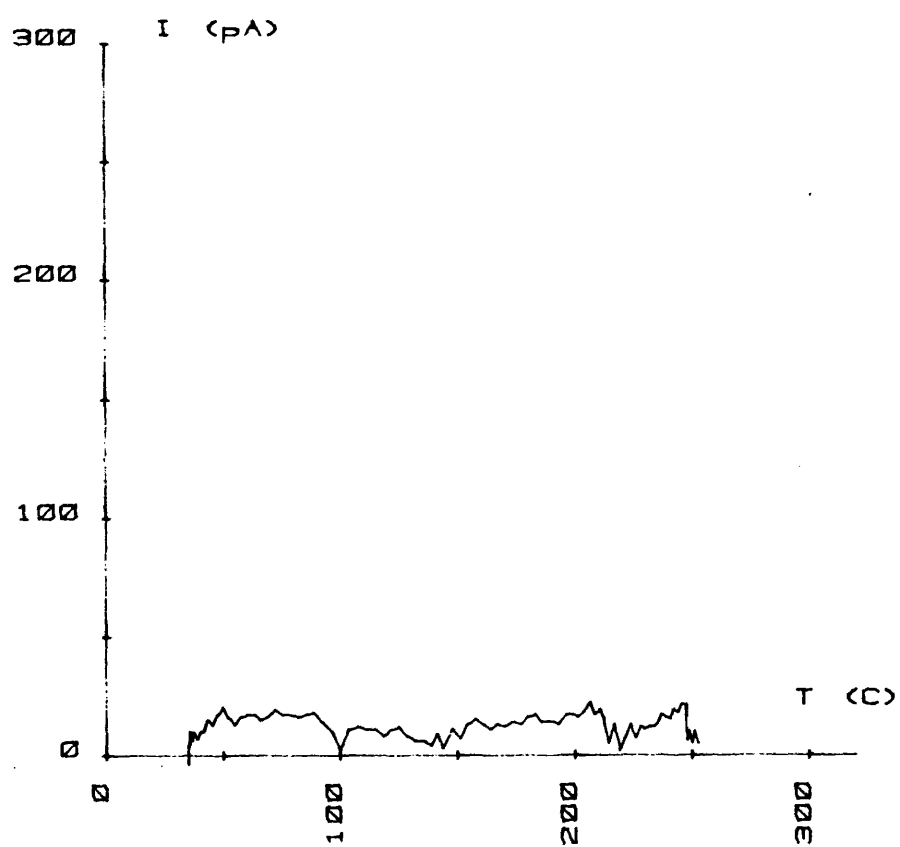


Fig. IV.18. Curva típica TSIC de muestras con "gettering"

durante 50 minutos con un recocido final (POA) de 15 minutos en $N_2 - O_2$ (10% de O_2) a la misma temperatura. El espesor del óxido medido por elipsometría es de 830 \AA .

La metalización se hizo con aluminio evaporado por filamento en un caso y por cañón de electrones en otro.

La figura IV.18 muestra la curva típica TSIC de una de estas capacidades realizada con Al evaporado térmicamente donde se vé cómo el pico que debía aparecer en torno a los $100-120^\circ\text{C}$, representativo de la existencia de trampas (ver figuras IV.12, IV.13), no se observa. La medida TVS de estas muestras dá una densidad de carga móvil en el óxido de $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. La medida $C(V)$ en alta frecuencia dá una densidad de carga de interfase N_{int} de $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (valor típico), después de someter a la muestra a un recocido (PMA) de 30 minutos a 300°C en N_2 . La medida de la densidad de estados en el centro de la banda, dá un valor típico de $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$.

Esta "desaparición" del pico TSIC viene a confirmar que el origen de las trampas lo constituye las impurezas móviles de Na, K, etc., que se incorporan al óxido durante su crecimiento.

Por tanto, el test propuesto consistente en la existencia o no de carga negativa tras un recocido PMA de los óxidos metalizados con aluminio evaporado por cañón, es válido para calificar de forma simple y global el grado de limpieza de una tecnología definida.

(*) Los valores de x_0 deducidos a partir de C_{ox} por medida de $C(V)$ en HF_0 realizada en los óxidos habitualmente utilizados ($x \approx 1000 \text{ \AA}$) revelan que su mayor concordancia es con las medidas de elipsometría, con un error de $\pm 3\%$.

(**) Se acostumbra a dar el resultado de esta medida en cm^{-2} . Nos parece que en cm^{-3} tiene más sentido.

CONCLUSIONES

A. DE ORDEN FISICO

1. Se ha realizado una revisión de la estructura Si-SiO₂ en la que
 - se presenta el modelo básico (DEAL y GROVE) de crecimiento térmico de SiO₂ sobre Si, analizando la influencia que sobre el crecimiento tienen la orientación cristalina del silicio, el dopage, la adición de especies cloradas, la presencia de agua y la presión.
 - se presenta la estructura electrónica, física y química de la interfase Si-SiO₂.
 - se desarrollan las ecuaciones del MOS y la forma de la curva C(V) de un MOS ideal en los distintos regímenes de funcionamiento, así como la influencia que sobre dicha curva tienen las cargas fijas positivas, los estados de interfase, las cargas móviles en el óxido, las trampas, las fluctuaciones del potencial de superficie, la temperatura y una corriente lateral.

2. Se ha desarrollado un modelo de cinética del SiO_2 que justifica la doble ley obtenida experimentalmente en función de la temperatura de oxidación ($x_o = A.t^{1/2}$ para $T > 1100^\circ\text{C}$ y $x_o = B.t^{2/3}$ para $T < 1100^\circ\text{C}$) y la dependencia del espesor del óxido crecido con la raíz cuadrada de la presión, independientemente de la temperatura.
3. Se ha determinado la naturaleza y composición química de la región de transición entre el Si y el SiO_2 . En la parte central de la interfase el óxido responde a una fórmula química SiO , mientras que en las otras zonas de esta región es SiO_x con $.5 < x < 2$.
4. Se ha realizado un estudio de la carga presente en el óxido y en la interfase de la estructura MOS, introduciendo un nuevo concepto de trampa que explica la existencia de carga global negativa que aparece en algunas muestras.

B. DE ORDEN TECNOLÓGICO

1. Se ha analizado la influencia de la adición de HCl a la atmósfera oxidante y la del proceso de metalización, dando cuenta de las propiedades eléctricas de las interfases Si-SiO_2 conseguidas en cada caso.
2. Se han optimizado las condiciones -tiempo y temperatura- de recocidos PMA para la realización de estructuras MOS aptas para su uso en Microelectrónica.

3. Se ha definido un criterio de fácil aplicación para evaluar cualitativamente las trampas en las estructuras MOS metalizadas con cañón de electrones (basándose en el signo de la N_{int} en medidas C(V)-HF).

C. DE ORDEN METODOLOGICO

1. Se ha diseñado y construido un elipsómetro automático para la medida, de forma no destructiva, del espesor de nuestras muestras de SiO_2 , desarrollándose los programas de cálculo asociados para el control de éste y la explotación de las medidas. La precisión en la medida del espesor que se consigue es (según el orden de espesor) de hasta $\pm 2 \text{ \AA}$.
2. Se han montado y puesto a punto diversas técnicas de caracterización eléctrica de las estructuras MOS: medida de la curva C(V) en alto y baja frecuencia, medida de la corriente TSIC y TVS. Todos estos métodos han sido automatizados y se ha desarrollado la programación necesaria para su control y explotación.
3. Se han realizado estructuras MOS con distintas características tecnológicas, atmósfera y temperatura de oxidación, proceso de metalización y geometrías.

199

A P E N D I C E I

ELIPSOMETRIA

200

A P E N D I C E I

ELIPSOMETRIA

Obtención de Δ y Ψ dados n y d

Teniendo en cuenta la naturaleza compleja o real de los parámetros que intervienen en los coeficientes de Fresnel, estos se pueden expresar como

$$r_{1p} = x_1; \quad r_{2p} = x_2 + iy_2; \quad r_{1s} = x_3; \quad r_{2s} = x_4 + iy_4$$

y teniendo en cuenta que

$$e^{-2i\delta} = \cos 2\delta - i \sin 2\delta$$

La ecuación de elipsometría se puede escribir

$$\operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} = \frac{x_5 + iy_5}{x_6 - iy_6} \frac{x_8 + iy_8}{x_7 + iy_7}$$

con

$$x_5 = x_1 + x_2 \cos 2\delta + y_2 \sin 2\delta$$

$$y_5 = y_2 \cos 2\delta - x_2 \sin 2\delta$$

$$x_6 = 1 + x_1 x_2 \cos 2\delta + x_1 y_2 \sin 2\delta$$

$$y_6 = x_1 x_2 \sin 2\delta - x_1 y_2 \cos 2\delta$$

$$x_7 = x_3 + x_4 \cos 2\delta + y_4 \sin 2\delta$$

$$y_7 = y_4 \cos 2\delta - x_4 \sin 2\delta$$

$$x_8 = 1 + x_3 x_4 \cos 2\delta + x_3 y_4 \sin 2\delta$$

$$y_8 = x_3 y_4 \cos 2\delta - x_3 x_4 \sin 2\delta$$

Llamando

$$x_9 = x_5 x_8 - y_5 y_8$$

$$y_9 = x_8 y_5 + x_5 y_8$$

$$x_{10} = x_6 x_7 + y_6 y_7$$

$$y_{10} = x_6 y_7 - x_7 y_6$$

$$x_{11} = (x_9 x_{10} + y_9 y_{10}) / (x_{10}^2 + y_{10}^2)$$

$$y_{11} = (x_{10} y_9 - x_9 y_{10}) / (x_{10}^2 + y_{10}^2)$$

La ecuación queda

$$\operatorname{tg} \psi e^{i\Delta} = x_{11} + iy_{11}$$

y de ahí

$$\psi = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left(\sqrt{x_{11}^2 + y_{11}^2} \right)$$

$$\Delta = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left(\frac{y_{11}}{x_{11}} \right)$$

De esta forma dados n y d se calculan los ángulos Δ y Ψ correspondientes. Mediante el programa implementado para llevar a cabo estos cálculos se han trazado gráficos de Δ y Ψ a d constante y a n constante, como el que muestra la figura A.I.1.

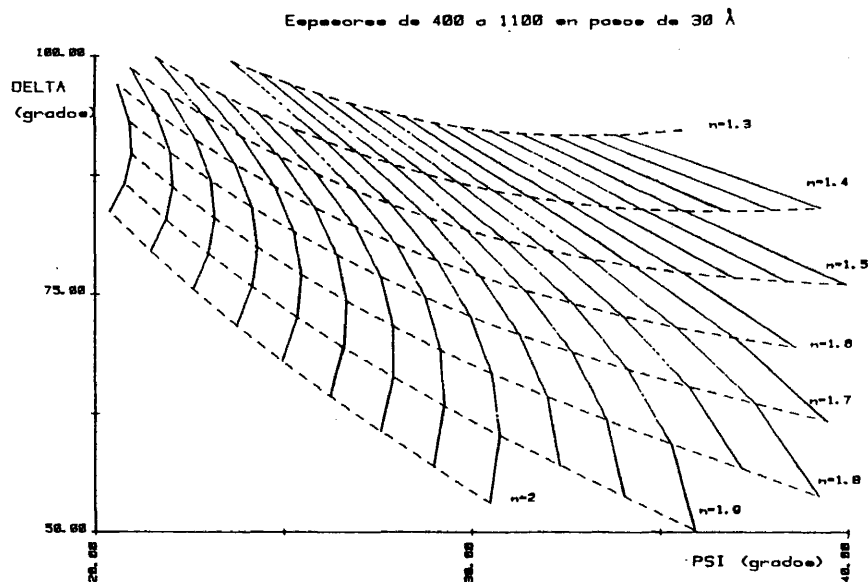


Fig. A.I.1. Nomograma Δ y Ψ con n comprendido entre 1.3 y 2 (paso de .1) y espesor comprendido entre 400 y 1100 Å (paso de 30 Å).

Obtención de n y d dados Δ y Ψ

Si llamamos $A = e^{-2i\delta}$, la ecuación de elipsometría se se puede escribir

$$\operatorname{tg} \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{x_1 + (x_2 + iy_2) A}{1 + x_1 (x_2 + iy_2) A} \cdot \frac{1 + x_3 (x_4 + iy_4) A}{x_3 + (x_4 + iy_4) A}$$

donde x_i , y_i están definidos en el apartado anterior de este mismo apéndice.

Llamando $\rho = \operatorname{tg} \Psi \cdot e^{i\Delta}$, esta ecuación queda

$$A^2 E + B A + C = 0$$

con

$$E = \rho x_1 (x_2 + iy_2) (x_4 + iy_4) - x_3 (x_2 + iy_2) (x_4 + iy_4)$$

$$B = \rho (x_4 + iy_4) + \rho x_3 x_1 (x_2 + iy_2) - (x_2 + iy_2) - x_1 x_3 (x_4 + iy_4)$$

$$C = \rho x_3 - x_1$$

Esta ecuación de segundo grado da dos soluciones: A_1 y A_2 según el signo de la raíz cuadrada.

Teniendo en cuenta que ρ es complejo los coeficientes de la ecuación se pueden escribir

$$E = v_1 + i v_2$$

$$B = v_3 + i v_4$$

$$C = v_5 + i v_6$$

donde

$$\begin{aligned}
 v_1 &= \operatorname{tg} \Psi \cos \Delta \ x_1 x_2 x_4 - y_4 y_2 x_1 \operatorname{tg} \Psi \cos \Delta - \\
 &\quad - \operatorname{tg} \Psi \operatorname{sen} \Delta \ y_2 x_1 x_4 - \operatorname{tg} \Psi \operatorname{sen} \Delta \ y_4 x_1 x_2 - x_3 x_2 x_4 + y_2 x_3 y_4 \\
 v_2 &= y_2 x_1 x_4 \operatorname{tg} \Psi \cos \Delta + y_4 x_1 x_2 \operatorname{tg} \Psi \cos \Delta + \operatorname{tg} \Psi \operatorname{sen} \Delta \ x_1 x_2 x_4 - \\
 &\quad - \operatorname{tg} \Psi \operatorname{sen} \Delta \ y_4 y_2 x_1 - x_3 x_2 y_4 - y_2 x_3 x_4 \\
 v_3 &= x_4 \operatorname{tg} \Psi \cos \Delta - y_4 \operatorname{tg} \Psi \operatorname{sen} \Delta + \operatorname{tg} \Psi \cos \Delta \ x_1 x_2 x_3 - \\
 &\quad - x_1 x_3 y_2 \operatorname{tg} \Psi \operatorname{sen} \Delta - x_2 - x_1 x_3 x_4 \\
 v_4 &= x_4 \operatorname{tg} \Psi \operatorname{sen} \Delta + y_4 \operatorname{tg} \Psi \cos \Delta + x_1 x_3 y_2 \operatorname{tg} \Psi \cos \Delta + \\
 &\quad + x_1 x_2 x_3 \operatorname{tg} \Psi \operatorname{sen} \Delta - y_2 - x_1 x_3 y_4 \\
 v_5 &= \operatorname{tg} \Psi \cos \Delta \ x_3 - x_1 \\
 v_6 &= \operatorname{tg} \Psi \operatorname{sen} \Delta \ x_3
 \end{aligned}$$

Con lo que la solución de la ecuación de segundo grado queda

$$A = -u_1 - i u_2 + \left\{ \frac{u_3 u_5 + u_4 u_6}{u_5^2 + u_6^2} + i \frac{u_4 u_5 - u_3 u_6}{u_5^2 + u_6^2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

donde

$$\begin{aligned}
 u_1 &= (v_1 v_3 + v_2 v_4) / 2 (v_1^2 + v_2^2) \\
 u_2 &= (v_4 v_1 - v_3 v_2) / 2 (v_1^2 + v_2^2) \\
 u_3 &= v_3^2 - v_4^2 - 4 v_1 v_5 + 4 v_2 v_6 \\
 u_4 &= 2 v_3 v_4 - 4 v_1 v_6 - 4 v_2 v_5 \\
 u_5 &= 4 v_1^2 - 4 v_2^2
 \end{aligned}$$

$$u_6 = 8 v_1 v_2$$

Llamando

$$z_1 = (u_3 u_5 + u_4 u_6) / (u_5^2 + u_6^2)$$

$$z_2 = (u_4 u_5 - u_3 u_6) / (u_5^2 + u_6^2)$$

queda

$$A = - (u_1 + i u_2) \frac{1}{2} (z_1 + i z_2)^{\frac{1}{2}}$$

Llamando

$$a_1 = -u_1 + (z_1^2 + z_2^2)^{\frac{1}{2}} \cos \left\{ \arctan \left(\frac{z_2}{z_1/2} \right) \right\}$$

$$a_2 = -u_1 - (z_1^2 + z_2^2)^{\frac{1}{2}} \cos \left\{ \arctan \left(\frac{z_2}{z_1/2} \right) \right\}$$

$$b_1 = -u_2 + (z_1^2 + z_2^2)^{\frac{1}{2}} \sin \left\{ \arctan \left(\frac{z_2}{z_1/2} \right) \right\}$$

$$b_2 = -u_2 - (z_1^2 + z_2^2)^{\frac{1}{2}} \sin \left\{ \arctan \left(\frac{z_2}{z_1/2} \right) \right\}$$

Las dos soluciones de la ecuación son:

$$A_1 = a_1 + i b_1 \quad A_2 = a_2 + i b_2$$

De la definición de A se obtiene:

$$\ln(a + b i) = -2 i \delta$$

donde a representa a_1 ó a_2 y b representa b_1 ó b_2 indistintamente y δ se puede expresar como $\delta = T d$ con $T = (360/\lambda) (n^2 - \sin^2 \phi_0)^{\frac{1}{2}}$.

De ahí

$$- 2 i T d = \frac{1}{2} \ln (a^2 + b^2) + i \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left(\frac{b}{a} \right)$$

y existirían dos soluciones complejas para el espesor.

$$d_1 = -\alpha + i\beta$$

$$d_2 = -\gamma + i\tau$$

con

$$\alpha = \frac{1}{2T} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left(\frac{b_1}{a_1} \right); \quad \beta = \frac{\ln (a_1^2 + b_1^2)}{4T}$$

$$\gamma = \frac{1}{2T} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left(\frac{b_2}{a_2} \right); \quad \tau = \frac{\ln (a_2^2 + b_2^2)}{4T}$$

La solución será la que haga d_1 ó d_2 real, esto es, - aquella para la que β ó τ sean nulos.

El programa va variando el índice de refracción en un margen de confianza alrededor del valor esperado ($n = 1.45$) guiándose por la magnitud de β y/ó τ de forma iterativa hasta obtener el n para el que β ó τ se anulan, correspondiendo entonces α ó γ al valor del espesor buscado.

207

A P E N D I C E I I

CURVA C(V) EN BAJA FRECUENCIA

A P E N D I C E II

CURVA C(V) EN ALTA FRECUENCIA

El programa desarrollado para estudiar la estructura MOS en HF, abarca varios cálculos opcionales que se explican a continuación.

A.1. ECHF - EXPLOTACION DE LA CURVA C(V) EN HF

El programa de explotación de la curva C(V) en HF adquirido (AACHF = adquisición automática de la capacidad de alta frecuencia) o almacenado en un fichero, obtiene los parámetros de la Capacidad MOS de la siguiente manera:

1. Espesor del óxido.- Localiza los valores máximo, - C_{max} y mínimo C_{min} , de la Capacidad, de entre los C_i almacenados. El espesor del óxido lo obtiene como

$$x_o = \epsilon_{ox} \cdot A / C_{ox} \quad (1)$$

siendo ϵ_{ox} la constante dieléctrica del óxido, A la superficie del motivo y $C_{ox} = C_{max}$.

2. Dopage medio del sustrato.- Usando la hipótesis de unión abrupta (como en la unión p-n), cuando la superficie del semiconductor está depletada, los donadores ionizados en la región depletada (por unidad de área) están dados por $qN_D x_d$ siendo x_d la anchura de la región depletada. Integrando la ecuación de Poisson se obtiene el campo eléctrico, e integrando de nuevo se tiene la distribución de potencial ϕ en la región depletada:

$$\phi = \phi_s \left(1 - \frac{x}{x_d}\right)^2 \quad (2)$$

donde el potencial de superficie ϕ_s es

$$\phi_s = \frac{qN_D^2 \cdot x_{d\max}^2}{2 \epsilon_s} \quad (3)$$

y ϵ_s es la constante dieléctrica de Silicio.

Cuando la tensión aplicada aumenta, ϕ_s aumenta y x_d también. Para $\phi_s = 2 \phi_F$, se crea la zona de fuerte inversión, y x_d alcanza su valor máximo $x_{d\max}$. Entonces

$$2 \phi_F = \frac{q N_D x_{d\max}^2}{2 \epsilon_s} = 2 \frac{kT}{q} \ln \frac{N_D}{n_i} \quad (4)$$

De donde se obtiene

$$\ln \left(\frac{N_D}{n_i} \right) - \frac{q^2 n_i x_{d\max}^2}{4 \epsilon_s kT} \cdot \left(\frac{N_D}{n_i} \right) = 0 \quad (5)$$

La ecuación (5) que se resuelve iterando por el método de Newton, nos permite obtener el valor de N_D , una vez conocida la anchura máxima de la región depletada. Puesto que para ella, la

capacidad de la estructura es la mínima, puede calcularse su valor de

$$\frac{1}{C_{\min}} = \frac{1}{C_{\text{ox}}} + \frac{1}{C_{\text{sc max}}} \quad (6)$$

y a partir de ahí el de x_{dmax} según: $x_{\text{dmax}} = \epsilon_s \cdot A/C_{\text{sc max}}$ (7)

3. Tensión de Banda Plana

En condición de banda plana ($\phi_s = 0$), la capacidad de la carga de espacio superficial puede obtenerse desarrollando en serie los términos exponenciales de la ec. (I.25) como

$$C_{\text{DFB}} = \epsilon_s e^{u_F/2} / \sqrt{2} \cdot L_D \quad (8)$$

Conocida C_{DFB} y teniendo en cuenta la capacidad del óxido, se calcula la capacidad, en condición de banda plana de la estructura

$$C_{\text{FB}} = C_{\text{DFB}} \cdot C_{\text{ox}} / (C_{\text{DFB}} + C_{\text{ox}}) \quad (9)$$

De entre los pares de puntos (C,V) adquiridos experimentalmente, se buscan dos próximos a C_{FB} , y por interpolación lineal de entre ellos se obtiene V_{FB} .

4. Densidad de carga de la interfase

Se calcula a partir del desplazamiento en tensión que esta carga produce sobre la curva $C(V)$ ideal

$$N_{int} = \frac{1}{q} C_{ox} (V_{FB} - \phi_{ms}) \quad (10)$$

A.2. TCHF - TRAZADO DE LA CURVA C(V) EXPERIMENTAL Y TEORICA

El trazado de la curva C(V) experimental en ejes V-C, a partir de los pares de valores (C_i, V_i) almacenados, es inmediato.

Si se desea, sobre los mismos ejes se puede dibujar la curva C(V) que se ha llamado teórica y que correspondería a una estructura MOS idéntica pero ideal. El cálculo de la C(V) ideal se lleva a cabo de la siguiente manera:

1º. Para cada uno de los valores de la tensión de polarización V_i se calcula en la rutina FNP los valores de ϕ_s solución de la ecuación

$$V_G = V_{ox} + \phi_{ms} + \phi_s \quad (11)$$

2º. Para cada uno de los ϕ_s antes hallados, se calcula en la rutina FNC la capacidad de la zona depleta, mediante la ec. (1.25).

$$C_{sc} \equiv \frac{\epsilon_s e^{u_F}}{2 L_D} \frac{\left\{ 1 - e^{-u_s} + e^{-2u_F} (e^{u_s} - 1) \right\}}{F(u_s, \frac{n_i}{N})}$$

A.3. PDD - DETERMINACION DEL PERFIL DE DOPAGE

Definamos los siguientes valores en el Silicio (Fig.A.II.1):

- $N(x)$ la concentración de impurezas
- $n(x)$ la concentración de portadores mayoritarios
- W la anchura de la región depletada
- A la superficie

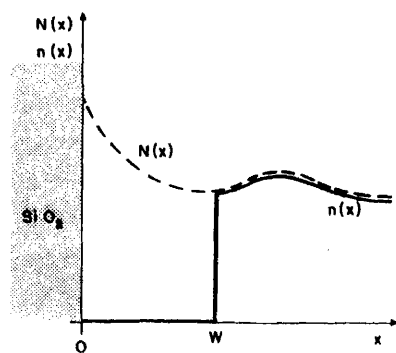


FIGURA A.II.1

En la hipótesis de depleción tal, se verifica que:

$$\begin{aligned} n(x) &= 0 \quad \text{para } 0 < x < W \\ n(x) &= N(x) \quad \text{para } x > W \end{aligned}$$

Al aplicar dos tensiones V_1 y V_2 sucesivamente, y separadas en un ΔV , habrá una variación de la concentración de mayoritarios, dada por $n_1(x) - n_2(x)$.

Al avanzar el frente de depleción, la carga eliminada

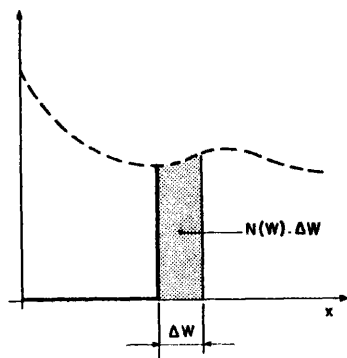


FIGURA A.II.2

(que desaparece en el circuito exterior) será (Fig. A.II.2)

$$\Delta Q = q \cdot N(W) \cdot \Delta W \quad (12)$$

Mientras esta carga se elimina, ocurre un aumento del campo dado por,

$$\Delta E = \Delta Q / \epsilon_s \quad (13)$$

El incremento de potencial asociado será $\Delta V = W \cdot \Delta E$ luego

$$\Delta V = W \cdot \Delta E = W \cdot \frac{\Delta Q}{\epsilon_s} = \frac{q \cdot W}{\epsilon_s} \cdot N(W) \cdot \Delta W \quad (14)$$

Por otro lado, la capacidad detectable debida al aumento de carga ΔQ será

$$C = \Delta Q / \Delta V = \epsilon_s \cdot A / W \quad (15)$$

diferenciando la W despejada de ec (15)

$$W = \epsilon_s \cdot A/C ; \quad \Delta W = - \epsilon_s \cdot \frac{A}{C^2} \cdot \Delta C \quad (16)$$

y sustituyendo en ec (14)

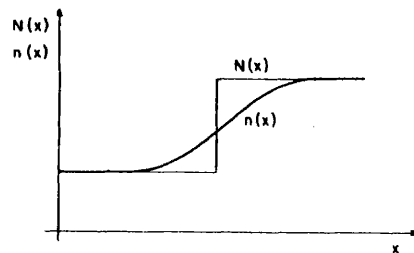
$$\Delta V = - \frac{qW}{\epsilon_s} \cdot N(W) \cdot \frac{\epsilon_s \cdot A}{C^2} \cdot \Delta C \quad (17)$$

y de aquí

$$N(W) = - \frac{C^3}{qA^2 \epsilon_s^2} \frac{\Delta V}{\Delta C} \quad (18)$$

KENNEDY, MURLEY y KLEINFELDER (98) demostraron que el perfil calculado a partir de $C(V)$ mediante ec (18) no es el de impurezas, sino el de portadores mayoritarios, aunque en un semiconductor homogéneo y con $N_D < 10^{16}/\text{cm}^3$ coinciden.

Sin embargo, para $N_D > 10^{16}$ ó para perfiles abruptos como el de la figura, el error cometido al asimilar $n(x)$ (que es en realidad lo que se obtiene a partir de $C(V)$) a $N(x)$ puede ser grande.



KENNEDY y O'BRIEN (68) han deducido una fórmula de corrección que permite relacionar rigurosamente $N(x)$ y $n(x)$ y que pasamos a desarrollar:

De las medidas $C(V)$ se tiene

$$n(x) = \frac{-C^3}{qA^2 \epsilon_s^2} \cdot \left(\frac{dC}{dV} \right)^{-1} \quad (19)$$

La corriente que circula por el material, debida a la difusión de mayoritarios, y que es nula vale:

$$q \cdot D_n \frac{dn(x)}{dx} - q \mu_n n(x) \frac{d\phi}{dx} \equiv 0 \quad (20)$$

$$-\frac{d\phi}{dx} = E(x) = \frac{1}{n(x)} \frac{D_n}{\mu_n} \frac{dn(x)}{dx} \quad (21)$$

Usando la relación de Einstein y teniendo en cuenta que

$$E(x) = \frac{v_T}{n(x)} \cdot \frac{dn(x)}{dx} \quad (22)$$

Por otro lado, la ecuación de Poisson, dice que

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{q}{\epsilon_s} [N(x) - n(x)] \quad (23)$$

de ec. (22) y (23)

$$v_T \cdot \frac{d}{dx} \left\{ \frac{1}{n(x)} \cdot \frac{dn(x)}{dx} \right\} = \frac{q}{\epsilon_s} \{N(x) - n(x)\} \quad (24)$$

y de aquí la relación entre $N(x)$ y $n(x)$:

$$N(x) = n(x) + \frac{V_T \cdot \epsilon_s}{q} \cdot \frac{d}{dx} \left\{ \frac{1}{n(x)} \cdot \frac{dn(x)}{dx} \right\} \quad (25)$$

Con signo + para Silicio de tipo P y - para Silicio de tipo N, donde $n(x)$ viene dado por la ec. (19).

W.C. JOHNSON y P.T. PANOUSIS han demostrado que cualquiera de las dos fórmulas (original ó corregida) espacialmente no es válida más que a varias longitudes de Debye de un cambio abrupto, y según qué perfil sea, no vale la pena corregirlo con la fórmula de Kennedy-O'Brien.

El programa elaborado, representa $N(x)$ en función de x , calculando ambos valores mediante las ec. (16) y (18) respectivamente a partir de los valores C_i - V_i adquiridos experimentalmente "suavizados" previamente. El valor de C de la ec (16) se obtiene a partir de C_i y C_{ox} como

$$\left(\frac{1}{C_i} - \frac{1}{C_{ox}} \right)^{-1}$$

A continuación, si se desea, se hace la corrección de Kennedy-O'Brien, representando la ec. (25) frente a x .

A.4. GFD - Graba los valores (C_i, V_i) adquiridos en un fichero.

A P E N D I C E I I I

CURVA $C(V)$ EN BAJA FRECUENCIA

A P E N D I C E I I ICURVA $C(V)$ EN BAJA FRECUENCIA

En I.3.3.3. se vió que a frecuencias suficientemente bajas, los estados de interfase contribuyen a la capacidad C medida con una capacidad C_{ss} real, siendo el circuito equivalente el de la figura A.III.1.

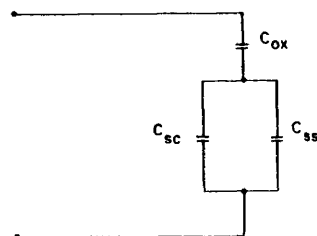


FIGURA A.III.1

La densidad de estados de superficie viene dada por la

expresión

$$N_{ss}(\phi_s) = \frac{C_{ss}(\phi_s)}{q} = \frac{1}{q} \left\{ \frac{C}{1-C/C_{ox}} - C_{sc}(\phi_s) \right\} \quad (1)$$

El programa empieza adquiriendo la curva $i(V)$ para una rampa de tensión de velocidad α mV/s cuyo valor no es necesario conocer, pero que debe tener en cuenta las consideraciones hechas en II.2.1.3, entre dos valores de tensión V_1 y V_2 . Después y/ó antes de pintarla se tiene opción a una nueva adquisición, en caso de que la curva presente algún problema (demasiado ruido, poca sensibilidad en la medida de la corriente, ...).

La curva $i(V)$ obtenida se asimila a la $C(V)$ en baja frecuencia al suponer conocida, por medidas anteriores en HF, la capacidad del óxido C_{ox} y asignar dicho valor al valor de la corriente medida en acumulación y fuerte inversión. Sobre esos -- mismos ejes, se puede pintar si se desea la $C(V)$ en HF y que está almacenada en un fichero.

Para calcular el potencial de superficie ϕ_s para cada tensión aplicada V_G , se pasa de la curva $C(V)$ a la $(1-C/C_{ox})(V)$ que se integra desde acumulación a V_i

$$\phi_s(V_i) = \int_{V_{acc}}^{V_i} \left(1 - \frac{C}{C_{ox}}\right) dV_G + \Delta \quad (2)$$

Se dibujan las curvas $C/C_{ox} - \phi_s$ real y teórica ($C_{ss}=0$) suponiendo nulo el valor de la constante Δ . Puesto que ambas curvas deben coincidir en acumulación y fuerte inversión (en ambos $C_{sc} \gg C_{ss}$), el desplazamiento a lo largo del eje ϕ_s necesario para que ambas curvas coincidan proporciona el valor de la constante Δ (figura A.III.2).

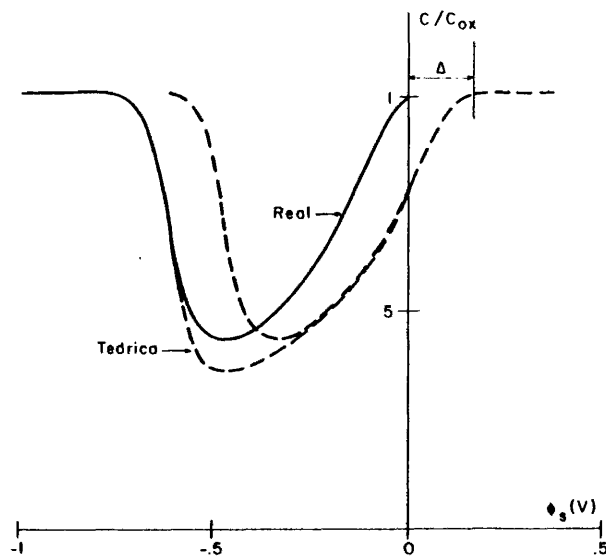


FIGURA A.III.2

Una vez conocido $\phi_s(V_G)$, se determina $N_{ss}(\phi_s)$ por comparación entre las curvas $C/C_{ox} - \phi_s$ recalculadas real y teóricamente, según la ec. (1).

Para asegurar la ausencia de no uniformidades grandes, se compara, antes de calcular el valor de Δ , la máxima variación de ϕ_s (ec. 2) desde acumulación a fuerte inversión, con el cambio esperado para la $C(V)$ ideal.

A P E N D I C E I V

CURVA TSIC

272

A P E N D I C E I V

CURVA TSIC

El proceso de emisión térmica de los iones puede describirse por la ec. diferencial

$$\frac{dn(t)}{dt} = - n(t) \cdot s \cdot \exp \left[-E_o/kT(t) \right] \quad (1)$$

dando lugar a una corriente

$$I = - q \frac{dn(t)}{dt} \quad (2)$$

La ecuación (1) puede integrarse para una ley $T(t)$ cualquiera, dando

$$n(t) = n_o \cdot \exp \left\{ - s \int_0^t \exp (-E_o/kT(t)) dt \right\} \quad (3)$$

con lo que el valor de la corriente en cualquier instante t se puede expresar como

$$I = q n_o s \cdot \exp \left\{ - \frac{E_o}{kT(t)} - s \int_0^t \exp (-E_o/kT(t)) dt \right\} \quad (4)$$

Al aumentar T , I aumenta hasta un máximo para disminuir a medida que los iones térmicamente emitidos disminuyen. En el máximo de una curva TSIC, $dI/dT = 0$, $T = T_m$ y

$$\frac{E_o}{k T_m^2} \left(\frac{dT}{dt} \right)_m = s \cdot \exp (-E_o/kT_m) \quad (5)$$

El programa de explotación de las curvas TSIC, trata de obtener los parámetros n_o , E y s ajustando la curva I - T experimentalmente obtenida a la dada por la ec. (4).

Hemos obtenido el valor de la energía de activación E_o , a partir de dos pares de valores I_m - T_m e I_1 - T_1 de la curva experimental. El valor de I_1 se coge de tal manera que $I_1 \simeq I_m/2$, con $T_1 < T_m$, como valor próximo al máximo para evitar posibles influencias de otros picos, pero no lo bastante cerca para que un pequeño error de temperatura influya de manera considerable. Escribiendo los valores de la corriente I_1 e I_m , alcanzados en los instantes t_1 y t_m a las temperaturas T_1 y T_m respectivamente, según la ec. (4), y dividiendo uno por otro, resulta

$$\frac{I_1}{I_m} = \frac{\exp \left\{ - \frac{E_o}{kT_1} - s \int_0^{t_1} \exp (-E_o/kT(t)) dt \right\}}{\exp \left\{ - \frac{E_o}{kT_m} - s \int_0^{t_m} \exp (-E_o/kT(t)) dt \right\}} \quad (6)$$

que se simplifica

$$\ln \frac{I_1}{I_m} + \frac{E_o}{k} \frac{T_m - T_1}{T_m T_1} = s \int_{t_1}^{t_m} \exp (-E_o/kT(t)) dt \quad (7)$$

y eliminando s entre esta ec. y la (5) queda

$$\frac{\ln \frac{I_1}{I_m} + \frac{E_o}{k} \frac{T_m - T_1}{T_m T_1}}{E_o} = \frac{\left(\int_{t_1}^{t_m} \exp(-E_o/kT(t)) dt \right) \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right)_m}{k T_m^2 \cdot \exp(-E_o/kT_m)} \quad (8)$$

Dados los pares de valores I_1 e I_m , el programa localiza los correspondientes t_1 , t_m y T_1 , T_m que tiene almacenados en memoria, y obtiene el valor de E_o resolviendo la ec. (8) por un procedimiento iterativo.

Una vez calculado E_o , a partir de la ec. (5) calcula s , y con estos dos valores e I_m obtiene el valor de n_o como

$$n_o = \frac{I_m}{q.s. \exp \left\{ (-E_o/kT(t)) - s \int_0^{t_m} \exp(-E_o/kT(t)) dt \right\}} \quad (9)$$

Con los parámetros E_o , s y n_o así obtenidos representa $I(t)$ ó $I(T)$ mediante la ec. (4) sobre los mismos ejes $I-T$ ó $I-t$ que se ha representado la curva experimental.

En los casos en que el ajuste de la curva teórica a la experimental no ha parecido satisfactorio, se ha puesto una distribución Gaussiana de la energía de activación en torno al E_o ya calculado y se ha dibujado sobre los mismos ejes $I-T$ ó $I-t$ esta curva.

225

B I B L I O G R A F I A

B I B L I O G R A F I A

1. B.E. DEAL, A.S. GROVE
"General relationship for the thermal oxidation of silicon"
J. Appl. Phys., Vol. 36, n° 12, Dec. 1965, pp. 3770-3778.
2. P.J. JORGENSEN
"Effect of an electric field on silicon oxidation"
J. Chem. Phys., Vol. 37, n° 4, Aug. 1962, pp. 874-877.
3. W.A. TILLER
"On the kinetics of the thermal oxidation of silicon. I. A theoretical perspective. II. Some theoretical evaluations".
J. Electrochem. Soc., Vol. 127, n° 3, pp. 619-632 (1980).
4. E. ROSENCHER, A. STRABONI, S. RIGO, G. AMSEL
"An ^{18}O study of the thermal oxidation of silicon in oxygen"
Appl. Phys. Lett., 34 (4), Febr. 1979, pp. 254-256.
5. E.A. IRENE
"Silicon oxidation studies: some aspects of the initial oxidation regime".
J. Electrochem. Soc., Vol. 125, n° 10, Oct. 1978, pp. 1708-1714
6. J.R. LIGENZA
"Effect of crystal orientation on oxidation rates of silicon in high pressure steam".
J. Phys. Chemistry., Vol. 65, n° 11, pp. 2011-2014 (1961)
7. E.A. IRENE, Y.J. van der MEULEN
"Silicon oxidation studies: Analysis of SiO_2 film growth data".

- J. Electrochem. Soc., Vol. 123, n° 9, Sept. 1976, pp. 1380-1384.
8. C.P. HO, J.D. PLUMMER
"Si-SiO₂ interface oxidation kinetics: a physical model for the influence of high substrate doping levels". I. Theory, II. Comparison with experimental and discussion.
J. Electrochem. Soc., Vol. 126, n° 9, Sept. 1979, pp. 1516-1530
9. R.J. KRIEGLER, Y.C. CHENG, D.R. COLTON
"The effect of HCl and Cl₂ on the thermal oxidation of silicon".
J. Electrochem. Soc., Vol. 119, n° 3, March 1972, pp. 388-392
10. Y.J. van der MEULEN, C.M. OSBURN, J.F. ZIEGLER
"Properties of SiO₂ grown in the presence of HCl or Cl₂"
J. Electrochem. Soc., Vol. 122, n° 2, Febr. 1975, pp. 284-290
11. J. MONKOWSKI
"Role of Chlorine in silicon oxidation" Part I., Part II.
Solid State Tech. July - August 1979, pp. 58-61, 113-119.
12. J.P. STAGG y M.R. BOUDRY
"The neutralization of Na⁺ ions in HCl grown SiO₂"
Rev. de Phys. Appl. Tome 13, Dec. 1978, pp. 841-843.
13. G.J. DECLERK
"The role and effects of Cl in the thermal oxidation of silicon".
Invited paper presented at the 9th European Solid State Device Research Conference, Munich 1979.

14. E.R. SINGH, P. BALK
"Thermal oxidation of silicon in O_2 - Trichloroethylene"
J. Electrochem. Soc., Vol. 126, n° 7, July 1979, pp. 1288-1294
15. D.W. HESS, B.E. DEAL
"Kinetics of the thermal oxidation of silicon in O_2/HCl mix-
tures"
J. Electrochem. Soc., Vol. 124, n° 5, May 1977, pp. 735-739
16. E.A. IRENE
"The effects of trace amounts of water on the thermal oxida-
tion of silicon in oxygen".
J. Electrochem. Soc., Vol. 121, n° 12, Dec. 1974, pp. 1613-1616
17. B.E. DEAL, D.W. HESS, J.D. PLUMMER, C.P. HO
"Kinetics of the thermal oxidation of silicon in O_2/H_2O and
 O_2/Cl_2 mixtures"
J. Electrochem. Soc., Vol. 125, n° 2, Febr. 1978, pp. 339-346
18. Y. KAMIGAKI, Y. ITOH
"Thermal oxidation of silicon in various oxygen partial pre-
ssures diluted by nitrogen".
J. Appl. Phys., Vol. 48, n° 7, July 1977, pp. 2891-2896
19. S.I. RAIDER, L.E. FORGET
"Reversal of relative oxidation rates of (111) and (100)
oriented silicon substrates at low oxygen partial pressures"
J. Electrochem. Soc., Vol. 127, n° 8, August 1980, pp. 1783-
1787.
20. R.J. ZETO, N.O. KOROLKOFF, S. MARSHALL
"Pressure oxidation of silicon: an emerging technology"
Solid State Tech., July 1979, pp. 62-69

21. Y.C. CHENG
"Electronic states at the silicon-silicon dioxide interface"
Progress in Surface Sci., Vol. 8, 1977, pp. 181-218.
22. A. GOETZBERGER, V. HEINE, E.H. NICOLLIAN
"Surface states in silicon from charges in the oxide coating"
Appl. Phys. Lett. Vol. 12, n° 3, Febr. 1968, pp. 95-97.
23. A.G. REVESZ, K.H. ZAININGER, R.J. EVANS
"Interface states and interface disorder in the Si-SiO₂ system".
J. Phys. and Chem. of Solids., Vol. 28, n° 2, Febr. 1967,
pp. 197-204.
24. G.F. NEUMARK
"New model for interface charge-carrier mobility: the role
of misfit dislocations".
Phys. Rev. Lett., Vol. 21, n° 17, Oct. 1968, 1252-1256
25. Y.C. CHENG
"A model for interface states in silicon-silicon dioxide
structure"
Surface Sci., 23, 1960, pp. 432-436.
26. V.G. LITOVCHENKO
Soviet. Phys. Semiconduc., 6, 1972, pp.696.
27. BRUCE E. DEAL
"The current understanding of charges in the thermally oxidized silicon structure".
J. Electrochem. Soc., Vol. 121, n° 6, June 1974, pp. 198C-205C

28. T.W. HICKMOTT
"Parallel between Surface States at the Si-SiO₂ interface and the B₂ center in irradiated SiO₂".
J. Vac. Sci. Technol., Vol. 9, n° 1, Jan/Febr. 1972, pp. 311-315.
29. T. IIZUKA, T. SUGANO
"Calculations of energy levels of oxygen and silicon vacancies at the Si-SiO₂ interface".
Japan. J. Appl. Phys., Vol. 12, n° 1, Jan. 1973, pp. 73-79
30. R.B. LAUGHLIN, J.D. JOANNOPOULOS, D.J. CHADI
"Electronic states of Si-SiO₂ interfaces".
Proc. of the Int. Topical Conf. on the Phys. of SiO₂ and its Interfaces, New York, March 1978 (Pergamon), pp. 321-327.
31. T. SAKURAI, T. SUGANO
"Theory of continuously distributed trap states at Si-SiO₂ interfaces".
J. Appl. Phys., Vol. 52, n° 4, April 1981, pp. 2889-2896
32. F. HERMAN, I.P. BATRA, R.V. KASOWSKI
"Electronic structure of a model Si-SiO₂ interface"
Proc. of the Int. Topical Conf. on the Phys. of SiO₂ and its interfaces, New York, March 1978 (Pergamon), pp. 333-338.
33. K.L. NAGI, C.T. WHITE
"A model of interface states and charges at the Si-SiO₂ interface: its predictions and comparisons with experiments".
J. Appl. Phys., 52 (1), January 1981, pp. 320-337.
34. F. MONTILLO, P. BALK
"High-temperature annealing of oxidized silicon surfaces"
J. Electrochem. Soc., Vol. 118, n° 9, 1971, pp. 1463-1468

35. M. SCHULZ
"MOS Interface States"
Conference on Insulating Films on Semiconductors (INFOS 79)
Durham (Inglaterra) 1979, pp. 87-96.
36. A. GOETBERGER, S.M. SZE
Appl. Solid. State Sci., 1, 153 (1969)
37. C.T. SAH
"Origin of interface states and oxide charges generated by
ionizing radiation"
IEEE Trans. Nucl. Sci., Vol. NS-23, n° 6, Dec. 1976, pp. 1563-
1568.
38. B.E. DEAL, M. SKLAR, A.S. GROVE, E.H. SNOW
"Characteristics of the surface-state charge (Q_{ss}) of ther-
mally oxidized silicon"
J. Electrochem. Soc., Vol. 114, n° 3, March 1967, pp. 266-274
39. G. DECLERK, R. VAN OVERSTRAETEN, G. BROUX
"Discussion of the surface-potential fluctuations caused by
oxide-charge fluctuations".
J. Appl. Phys., Vol. 45, n° 6, June 1974, pp. 2593-2595
40. T. SUGANO, J.J. CHEN, T. HAMANO
"Physical and chemical properties of Si-SiO₂ transition
regions", "Morphology of Si-SiO₂ interface".
Surface Sci. 98, 1980, pp. 145-153, 154-166
41. RICHARD WILLIAMS
"Properties of the silicon-SiO₂ interface"
J. Vac. Technol. Vol. 14, n° 5, Sept./Oct. 1977, pp. 1106-1111

42. T.W. SIGMON, W.K. CHU, E. LUGUJJO, J.W. MAYER
"Stoichiometry of thin silicon oxide layers on silicon"
Appl. Phys. Lett., Vol. 24, n° 3, Febr. 1974, pp. 105-107
43. P. OFFERMAN
"Thickness evaluation of Si-SiO₂ interfaces by He-backscattering experiments".
J. Appl. Phys., Vol. 48, n° 5, May 1977, pp. 1890-1894.
44. W.L. HARRINGTON, R.E. HONIG, A.M. GOODMAN, R. WILLIAMS
"Low-energy ion-scattering spectrometry (ISS) of the SiO₂/Si interface"
Appl. Phys. Lett. Vol. 27, n° 12, Dec. 1975, pp. 644-645
45. J.S. JOHANNESSEN, W.E. SPICER, Y. STRAUSSER
"An Auger analysis of the SiO₂-Si interface"
J. Appl. Phys., Vol. 47, n° 7, July 1976, pp. 3028-3037
46. C.R. HELMS, N.M. JOHNSON, S.A. SCHWARZ, W.E. SPICER
"Auger sputter profiling studies of the Si-SiO₂ interface"
Proc. of the Int. Topical Conf. on the Phys. of SiO₂ and its Interfaces, New York, March 1978 (Pergamon), pp. 366-372
47. R.A. CLARKE, R.L. TAPPING, M.A. HOPPER, L. YOUNG
"An ESCA study of the oxide at the Si-SiO₂ interface"
J. Electrochem. Soc., Vol. 122, n° 10, Oct. 1975, pp. 1347-1350.
48. R. FLITSCH, S.I. RAIDER
"Electron mean escape depth from X-ray photoelectron spectra of thermally oxidized silicon dioxide films on silicon".
J. Vac. Sci. Technol., Vol. 12, n° 1, Fbr. 1975, pp. 305-308

49. F.J. GRUNTHANER, J. MASERJIAN
"Chemical structure of the transition region of the SiO_2 -Si interface"
Proc. of the Int. Topical Conf. on the Phys. of SiO_2 and its Interfaces, New York, March 1978 (Pergamon), pp. 389-395.
50. R. WILLIAMS, A.M. GOODMAN
"Wetting of thin layers of SiO_2 by water"
Appl. Phys. Lett., Vol. 25, n° 10. Nov. 1974, pp. 531-532.
51. T.H. DISTEFANO
"Field dependent internal photoemission probe of the electronic structure of the Si- SiO_2 interface".
J. Vac. Sci. Technol., Vol. 13, n° 4, Jul./Aug. 1976, pp. 856-859.
52. S.M. SZE
"Physics of semiconductor devices"
John Wiley & Sons Inc., 1969.
53. P. RICHMAN
"MOS field-effect transistors and integrated circuits"
John Wiley & Sons Inc., 1973.
54. S.R. HOFSTEIN, G. WARFIELD
"Physical limitations on the frequency response of a semiconductor surface inversion layer".
Solid-State Electronics Vol. 8, 1965, pp. 321-341
55. J.F. VERWEY
"Mobility and trapping of ions in SiO_2 "
Conference on Insulating Films on Semiconductors (INFOS 1979)
Durham (Inglaterra) 1979, pp. 62-74

56. H.M. PRZEWLOCKI, W. MARCIANIAK
"The triangular voltage sweep method as a tool in studies of mobile charge in MOS structures".
Phys. stat. sol. (a) 29, 1975, pp. 265-274
57. P.K. NAUTA, M. W. HILLEN
"Investigation of mobile ions in MOS structures using the TSIC method".
J. Appl. Phys. 49 (5), May 1978, pp. 2862-2865
58. K.H. ZAININGER, A.G. REVESZ
"Ellipsometry - a valuable tool in surface research"
R.C.A. Review, March 1974, pp. 85-115
59. R.J. ARCHER
"Determination of the properties of films in silicon by the method of ellipsometry"
J. Opt. Soc. Am., Vol. 52, nº 9, Sept. 1962, pp. 970-977.
60. E. LORA-TAMAYO, A. LORA-TAMAYO, E. DOMINGUEZ
"Automatización de medidas elipsométricas en microelectrónica"
Rev. Real Acad. Ciencias LXXIII, 2º, 1979, pp. 243-248
61. L. M. TERMAN
Solid-State Electron., 5, 2851 (1962)
62. K.H. ZAININGER, G. WARFIELD
"Limitations of the MOS capacitance method for the determination of semiconductor surface properties".
IEEE Transactions on electron devices Vol. ED-12, April 1965, pp. 179-193.

63. P.V. GRAY, D.M. BROWN
"Density of SiO_2 -Si interface states"
Appl. Phys. Lett. Vol. 8, nº 2, January 1966, p. 31-33
64. C.N. BERGLUND
"Surface states at steam-grown silicon-silicon dioxide inter-
faces"
IEEE Transactions on electron devices Vol. ED-13, nº 10, Oct.
1966, pp. 701-705.
65. M. KHUN
"A quasi-static technique for MOS C(V) and surface state
measurements".
Solid-state Electronics., Vol. 13, 1970, pp. 873-885
66. D. KERR
International Conference on Properties and Uses of MIS struc-
tures, Grenoble, 1969, pp. 303 (Private Communication)
67. E. LORA-TAMAYO, A. LORA-TAMAYO, E. DOMINGUEZ
"Automatización de medidas C(V) para tecnología MOS"
1^{er} Symposium Nacional de la URSI, Madrid, Oct. 1980, pp. 331-
334.
68. D.P. KENNEDY, R.R. O'BRIEN
"On the measurement of impurity atom distributions by the
differential capacitance technique"
IBM J. Res. Develop., Vol. 13, nº 2, March 1969, pp. 212-214
69. J.P. STAGG, M.R. BOUDRY
"Sodium passivation in Al-SiO_2 structures containing chlorine"
J. Appl. Phys. 52 (2), Febr. 1981, pp. 885-899

70. Y.T. YEOW, M.R. BOUDRY, D.R. LAMB, S.D. BROTHERTON
"Sources of errors in quasistatic capacitance-voltage determination of the interface state density distribution in the MOS system"
J. Phys. D.: Appl. Phys., Vol. 10, 1977, pp. 83-95

71. E.H. NICOLLIAN, A. GOETZBERGER
"The Si-SiO₂ interface electrical properties as determined by the metal-insulator silicon Conductance technique".
The Bell System Technical Journal, Vol. 46, n° 6, Jul-Aug. 1967, pp. 1055-1131.

72. R.R. HAERING, E.N. ADAMS
"Theory and application of thermally stimulated currents in photoconductors"
Phys. Rev., Vol. 117, n° 2, Jan. 1960, pp. 451-454

73. J.T. RANDALL, M.H.F. WILKINS
Proc. Roy. Soc. (London) A 184, 366, 399, 1945.

74. T.W. HICKMOTT
"Thermally stimulated ionic conductivity of sodium in thermal SiO₂"
J. of Appl. Phys. Vol. 46, n° 6, June 1975, pp. 2583-2598

75. M.R. BOUDRY, J.P. STAGG
"The kinetic behavior of mobile ions in the Al-SiO₂-Si system"
J. Appl. Phys. 50 (2), Febr. 1979, pp. 942-950

76. M. KUHN, D.J. SILVERSMITH
"Ionic contamination and transport of mobile ions in MOS structures"
J. Electrochem. Soc., Vol. 118, n° 6, June 1971, pp. 966-970

77. N.J. CHOU
"Application of triangular voltage sweep method to mobile charge studies in MOS structures".
J. Electrochem. Soc., Vol. 118, nº 4, April 1971, pp. 601-609
78. J.G. SIMMONS, G.W. TAYLOR, M.C. TAM
"Thermally stimulated currents in semiconductors and insulators having arbitrary trap distributions".
Physical Rev. 8, Vol 7, nº 8, April 1973, pp. 3714-3719
79. J.V. ANGUIA ESTEFANIA
" Estudio sobre la definición, caracterización y optimización de una tecnología MOS para la realización de circuitos integrados por DAO".
Tesis Doctoral, Madrid Septiembre 1981.
80. A. LORA-TAMAYO, E. DOMINGUEZ, E. LORA-TAMAYO, J. LLABRES
"A new model of the thermal growth of a silicon dioxide layer"
Appl. Phys., 17, 1978, pp. 79-84.
81. R.W.G. WYCKOFF
"Crystal Structures"
John Wiley, New York 1965, p. 312.
82. F.J. NORTON
"Permeation of gaseous oxygen through vitreous silica"
Nature (London), 191, (4789) , 701, 1961
83. E.L. WILLIAMS
"Diffusion of oxygen in fused silica"
J. Amer. Ceram. Soc., 48, (4), 1965, pp. 190-194

84. A. LORA-TAMAYO, E. DOMINGUEZ, E. LORA-TAMAYO, A. PAYO,
E. FERRER, J. LLABRES.
"Chemical composition and kinetic law of the SiO_2 -Si in-
terface".
Proc. of the Int. Topical Conf. on the Physics of MOS insu-
lators, Carolina, June 1980, (Pergamon), pp. 250-254.
85. J. BLANC, C.J. BUIOCCHI, M.S. ABRAMS, W.E. HAM
"The Si-SiO₂ interface examined by cross-sectional transmis-
sion electron microscopy".
Appl. Phys. Lett., Vol. 30, n° 2, Jan.1977, pp. 120 - 122
86. S.I. RAIDER, R. FLITSCH
"Abstract: Stoichiometry of SiO₂-Si interfacial regions.I."
Journ. Vac. Scien. Technol., Vol. 13, n° 1, Jan/Feb.1976,pp.58
87. HAN-SHENG LEE
"Metal-oxide-semiconductor instability produced by electron-
beam evaporation of aluminium gates".
IEEE Transactions on electron devices, Vol. ED - 25, n° 7,
July 1978.
88. E. CAVANAGH, J.I. FRANCO, N.E. WALSÖE de RECA
"Reaction between Aluminium and SiO₂ in integrated circuits"
Japan. J. Appl. Phys., Vol. 15, n° 10, Oct.1976, pp.1877-1880
89. TARO HINO, KEN YAMASHITA
"Neutralization of mobile ions in the SiO₂ films of MOS
structures".
J. Appl. Phys. 50 (7), July 1979, pp. 4879-4882

90. J. LI-JIU, W. YANG-YUAN, Z. LI-CHUN, N. XUIE-WITH
"The kinetic behaviour of mobile ions in SiO_2 studied with TSIC and TVS measurements"
Proc. of the Int. Topical Conf. on The Physics of MOS insulators, Carolina, June 1980, (Pergamon), pp.34-38.
91. R.J. KRIEGLER, T.F. DEVENYI
"Direct measurement of Na^+ ion mobility in SiO_2 films"
Thin Solid Films 36, 1976, pp. 435-439
92. J.P. STAGG
"Drift mobilities of Na^+ and K^+ ions in SiO_2 films"
Appl. Phys. Lett. Vol. 31, n° 8, Oct. 1977, pp. 532-533
93. K.H. ZAININGER, F.P. HEIMAN
"The C(V) technique as an analytical tool" Part I, II.
Solid State Technology, May-June 1970, pp. 49-56, 46-55
94. M. HAMASAKI
"Effect of adding HCl to the oxidizing ambient on characteristics of metal-oxide-semiconductor capacitors"
J. Appl. Phys. 52 (5), May 1981, pp. 3484-3490
95. D.J. DIMARIA
"Capture and release of electrons on Na^+ - related trapping sites in the SiO_2 layer of metal-oxide-semiconductor structures at temperatures between 77 and 296° K".
J. Appl. Phys. 52 (12), Dec. 1981, pp. 7251-7260
96. M.W. HILLEN, D.G. HEMMES
"The influence of mobile ions on the Si- SiO_2 interface traps"
Solid-State Electron. Vol. 24, n° 8, 1981, pp. 773-780.

97. E. LORA-TAMAYO, E. DOMINGUEZ, A. LORA-TAMAYO, J. ANGUITA
"Elipsómetro automático para la determinación de cinéticas de oxidación en silicio".
Comunicación a la XIX Reunión Bienal R.S.E.Q.F., Santander 1982.
98. D.P. KENNEDY, P.C. MURLEY, W. KLEINFELDER
"On the measurement of impurity atom distributions in silicon by the differential capacitance technique".
IBM J. Rs. Develop. Vol. 12, nº 5, Sept. 1968, pp. 399-409
99. J. RUZYLLO, I. SHIOTA, N. MIYAMOTO, J. NISHIZAWA
"Low temperature oxidation of silicon studied by photosensitive ESR and Auger electron spectroscopy".
J. Electrochem. Soc. Vol. 123, nº 1, Jan 1976, pp. 26-29
100. J.M. GIBSON, D.W. DONG
"Direct evidence for 1 nm. pores in "dry" thermal SiO₂ from high resolution transmission electron microscopy"
J. Electrochem. Soc. Vol. 127, nº 12, Dec. 1980, p.2722
101. R.S. BAUER, R.Z. BACHRACH, L.J. BRILLSON
"Chemical bonding at metal-SiO₂-Si (111) interfaces"
Proc. of the Int. Topical Conf. on the Physics of MOS insulators, North Carolina, June 1980, Pergamon, pp. 221-226
102. S. YAMAZAKI, I. KAGAWA
"A study of thermally oxidized SiO₂ films by transmission electron micrographs"
Japan J. Appl. Phys. Vol. 10, nº 8, Aug. 1971, pp.1028-1033
103. J.E. SANDOR
Proc. IEEE 57, 1184 (1969)

104. L.M. ROTH, A.J. BENNETT
Proc. of the 10th International Conference on the Physics
of Semiconductors, Cambridge, Mass., 1970, edited by
S.P. KELLER, J.C. HENSEL, F. STERN.
105. Y.D. KWON
Electrochem. Soc., Abst. nº 109, Los Angeles, May (1970),
p. 282.
106. M.W. HILLEN
"Dynamic behaviour of mobile ions in SiO₂ layers"
Proc. of the Int. Topical Conf. on the Phys. of SiO₂ and
its Interfaces, New York, March (1978) (Pergamon), pp.
179-183.
107. W.R. HUNTER, L.M. EPHRATH, W. GROBMAN, C.M. OSBURN, B.L.
CROWDER, A. CRAMER, H.E. LUHN.
International Electron Devices Meeting 1978. (U.S.A.).

Quelva Lara-Torres

